

# Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural aus Kohlenhydraten in Kombination mit in-situ-Extraktion aus der wässrigen Reaktionsphase

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades  
einer Doktorin der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte  
Dissertation

von Linda Nele Teevs  
aus Braunschweig

1. Referent: Professor a. D. Dr. Klaus-Dieter Vorlop  
2. Referent: Professor Dr. Uwe Schröder  
eingereicht am: 18.12.2017  
mündliche Prüfung (Disputation) am: 14.03.2018

Druckjahr 2018

## **Vorveröffentlichungen der Dissertation**

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### **Patent**

Vorlop K-D., Prüße U., Krieg R., Teevs LN., *Improved 5-Hydroxymethylfurfural production using a multi-fluorinated alcohol compound*, WO 2016/055608 A1, 2016.

### **Publikation**

Weingart E., Teevs L., Krieg R., Prüße U., *Hexafluoroisopropanol as a low boiling extraction solvent for 5-Hydroxymethylfurfural production*, Energy Technol., 2017, 10.1002/ente201700569.

### **Tagungsbeiträge**

Prüße U., Teevs L., Weingart E., *Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in a biphasic system comprising of water and a new organic solvent*, Vortrag, 12<sup>th</sup> RRB Conference, Ghent, 2016.

Weingart E., Teevs L., Prüße U., *A new solvent for the conversion of fructose to HMF in biphasic and monophasic systems*, Poster, 8th Green Solvent Conference, Kiel, 2016.

Weingart E., Teevs L., Prüße U., *Hexafluoroisopropanol als neuartiges Lösungsmittel für eine effiziente HMF-Synthese aus Fructose*, Poster, ProcessNet Jahrestagung, Aachen, 2016.

Weingart E., Teevs L., Staude C., Prüße U., *Hexafluoroisopropanol as extraction solvent for HMF and furfural production with superior selectivity*, Poster, 50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2017.

Für

Emma und Charlotte

<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Aufgabenstellung .....</b>	<b>6</b>
<b>3 Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>8</b>
3.1 Katalyse .....	8
3.2 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) .....	9
3.2.1 Herstellung von HMF .....	11
3.2.1.1 Typische Katalysatoren für die Umsetzung von Kohlenhydraten zu HMF .....	14
3.2.1.2 Reaktionssysteme für die Umsetzung von Kohlenhydraten zu HMF .....	17
3.2.1.2.1 Aussalzungseffekt .....	22
3.2.2 Aufarbeitung und Isolierung von HMF .....	23
3.2.3 Folgechemie von HMF .....	25
3.3 Fluorierte Alkohole als Lösungsmittel .....	28
3.3.1 Hexafluorisopropanol (HFIP) .....	28
3.4 Extraktion .....	32
3.4.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion.....	32
<b>4 Experimentelles .....</b>	<b>34</b>
4.1 Phasenverhalten Wasser/HFIP und Extraktion von HMF .....	34
4.1.1 Untersuchung zur Phasentrennung und zur Entmischung.....	34
4.1.2 Untersuchung zur Phasentrennung und zur Chloridverteilung .....	34
4.1.2.1 Untersuchung zum Temperatureinfluss auf HFIP-Phase .....	34
4.1.2.2 Untersuchung zur Chloridverteilung .....	35
4.1.3 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von HMF .....	35
4.1.3.1 Untersuchung zum Verteilungskoeffizienten von HMF mit MIBK .....	36
4.1.4 Untersuchung zur Variation der Volumenverhältnisse (Wasser/HFIP).....	36
4.1.5 Untersuchung zum Einfluss verschiedener Salze auf die Phasentrennung .....	37
4.1.6 Untersuchung zum Verteilungskoeffizienten weiterer Substanzen .....	37
4.1.7 Untersuchung zu weiteren fluorierten Extraktionsmittel als Alternative zu HFIP .....	37
4.2 Homogen katalysierte Dehydratisierung von Kohlenhydraten .....	38
4.2.1 Reaktorsystem .....	39
4.2.2 Variation der Versuchsparameter .....	40
4.2.2.1 Vergleichsversuch mit und ohne HFIP .....	40
4.2.2.2 Untersuchung verschiedener homogener Katalysatorsäuren .....	40
4.2.2.3 Untersuchung zum Temperatureinfluss.....	41
4.2.2.4 Untersuchung zum Salzeinfluss.....	41
4.2.2.5 Untersuchung zum Einfluss der Rührgeschwindigkeit .....	42
4.2.2.6 Untersuchung zum Phasenvolumenverhältnis.....	42

## Inhaltsverzeichnis

---

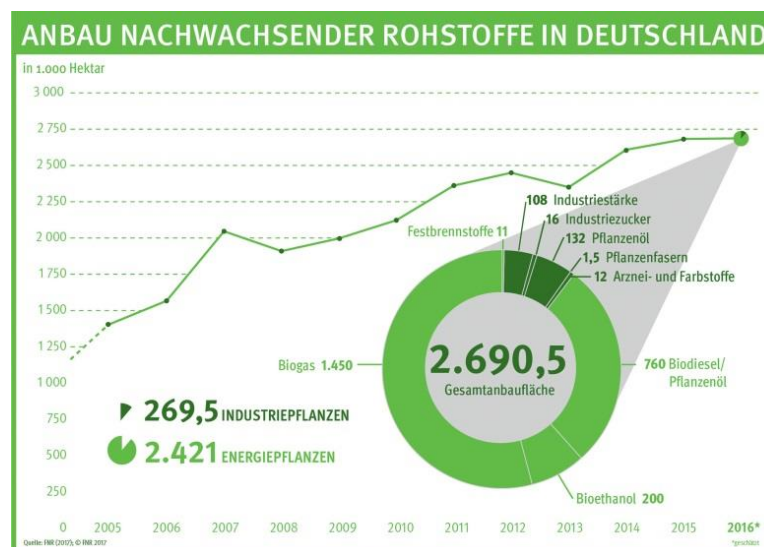
4.2.2.7 Untersuchung zum Temperatureinfluss mit $R = 0,33$ .....	42
4.2.2.8 Untersuchung zur Fructoseanfangskonzentration .....	43
4.2.3 Dehydratisierung von Saccharose als Alternative zu Fructose .....	43
4.2.4 Nonafluor-tert-butylalkohol (NFBA) als alternatives Extraktionsmittel.....	44
4.3 Heterogen katalysierte Dehydratisierung von Fructose.....	44
4.3.1 Untersuchung zum Einsatz von Amberlyst 15 im System Wasser/HFIP/NaCl .....	45
4.3.1.1 Untersuchung zum Wiedereinsatz des Katalysators .....	45
4.3.2 Untersuchung zum Einsatz von Amberlyst 15 einphasigen im System Wasser/HFIP .....	45
4.3.2.1 Untersuchung zum Wasseranteil in HFIP.....	46
4.3.2.2 Untersuchung zur Fructoseanfangskonzentration .....	46
4.3.2.3 Untersuchung zum Wiedereinsatz des Katalysators .....	47
4.3.2.4 Untersuchung zur Übertragbarkeit in den größeren Maßstab.....	47
4.5 Analytik.....	49
4.5.1 HPLC.....	49
4.5.1.1 Probenvorbereitung .....	50
4.5.2 Wassergehalt nach Karl Fischer .....	50
4.5.3 Ionenchromatographie.....	52
4.6 Auswertung .....	52
4.6.1 Berechnung von Umsatz, Ausbeute und Selektivität .....	52
4.6.2 Berechnung des Verteilungskoeffizienten .....	53
4.6.3 Berechnung des Phasenvolumenverhältnis .....	53
<b>5 Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>55</b>
5.1 Phasenverhalten Wasser/HFIP und Extraktion von HMF .....	55
5.1.1 Salzeinfluss auf Phasentrennung und Entmischung.....	56
5.1.1.1 Wasseranteil in den resultierenden Phasen im Zweiphasensystem .....	57
5.1.2 Phasentrennung und Chloridverteilung im System Wasser/HFIP/HCl.....	58
5.1.3 Verteilungskoeffizienten von HMF im System Wasser/HFIP/NaCl .....	62
5.1.3.1 Salz- und Temperaturabhängigkeit .....	62
5.1.3.2 Vergleich der Extraktion von HMF mit MIBK .....	66
5.1.4 Variation der Volumenverhältnisse wässrige Phase zu HFIP-Phase .....	69
5.1.5 Weitere Salze zur Indizierung einer Phasentrennung .....	71
5.1.6 Weitere Substanzen und deren Verteilungskoeffizienten .....	72
5.1.7 Weitere fluorierte Extraktionsmittel als Alternativen zu HFIP .....	73
5.2 Homogen katalysierte Dehydratisierung von Kohlenhydraten .....	76
5.2.1 Einfluss von HFIP.....	76
5.2.1.1 Charakteristischer Farbverlauf der Extraktionsphase.....	79
5.2.1.2 Verteilung von Fructose, HMF und Nebenprodukten .....	82

5.2.2 Übersicht getesteter homogener Katalysatorsäuren .....	83
5.2.3 Herstellung von HMF aus Fructose .....	86
5.2.3.1 Temperatureinfluss .....	86
5.2.3.2 Salzeinfluss .....	88
5.2.3.3 Rührgeschwindigkeit .....	91
5.2.3.4 Phasenverhältnis .....	94
5.2.3.5 Temperatureinfluss .....	97
5.2.3.6 Fructosekonzentration .....	98
5.2.3.7 Fed-Batch vs. Batch-Methode .....	100
5.2.4 Saccharose als kostengünstigere Alternative zu Fructose .....	103
5.2.5 Nonafluor-tert-butylalkohol (NFBA) als alternatives Extraktionsmittel .....	107
5.3 Heterogen katalysierte Dehydratisierung von Fructose .....	109
5.3.1 Amberlyst 15 im zweiphasigen System .....	109
5.3.2 Amberlyst 15 im einphasigen System .....	111
5.3.3 Herstellung von HMF aus Fructose .....	116
5.3.3.1 Fructosekonzentration .....	116
5.3.3.2 Wiedereinsatz des Katalysators .....	118
5.3.3.4 Übertragbarkeit in den größeren Maßstab .....	119
<b>6 Zusammenfassung .....</b>	<b>121</b>
<b>7 Ausblick .....</b>	<b>126</b>
<b>8 Literatur .....</b>	<b>130</b>
<b>9 Anhang .....</b>	<b>137</b>
9.1 Abkürzungen, Symbole und Einheiten .....	137
9.2 Verwendete Chemikalien .....	139
9.3 Verwendete Geräte .....	140
9.4 Danksagung .....	142

## 1 Einleitung

Ein rasantes Wachstum der Weltbevölkerung und die weltweit fortschreitende Industrialisierung führen zu einem steigenden Rohstoffverbrauch. Bisher werden hauptsächlich fossile Rohstoffe wie Erdöl oder Erdgas zur Erzeugung von Energie und zur Herstellung von Chemikalien verbraucht. Durch die Endlichkeit von fossilen Ressourcen und der damit nicht gegebenen Rohstoffversorgungssicherheit in Kombination mit den steigenden Preisen ist ein Umdenken in der Ressourcennutzung nötig. Darüber hinaus stellt das bei der Nutzung von fossilen Rohstoffen entstehende klimaschädliche Treibhausgas CO<sub>2</sub> ein erhebliches Problem dar. Die vermehrte Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen kann dabei zur Ressourcenschonung und zum Schutz des Klimas beitragen. In diesem Zusammenhang kann die chemische Industrie durch die Herstellung von biobasierten Produkten auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen zukunftssträftig umstrukturiert werden. Damit wären eine nachhaltige Erzeugung von Energie und Produkten in Kombination mit einer nachhaltigen Bewirtschaftung von Ressourcen gegeben<sup>[1-2]</sup>.

Nachwachsende Rohstoffe sind forst- und landwirtschaftlich erzeugte Produkte, welche nicht als Nahrungs- oder Futtermittel verwendet werden. Sie stellen eine erneuerbare Kohlenstoffquelle dar und werden sowohl stofflich als auch energetisch genutzt. Der Anbau von nachwachsenden Rohstoffen in Deutschland hat sich in den letzten 12 Jahren verdoppelt. Derzeit werden etwa 2,7 Millionen Hektar für den Anbau von Industrie- und Energiepflanzen plus über 11 Millionen Hektar Wald zur Gewinnung des Rohstoffes Holz in Deutschland verwendet (Abbildung 1)<sup>[3-4]</sup>.



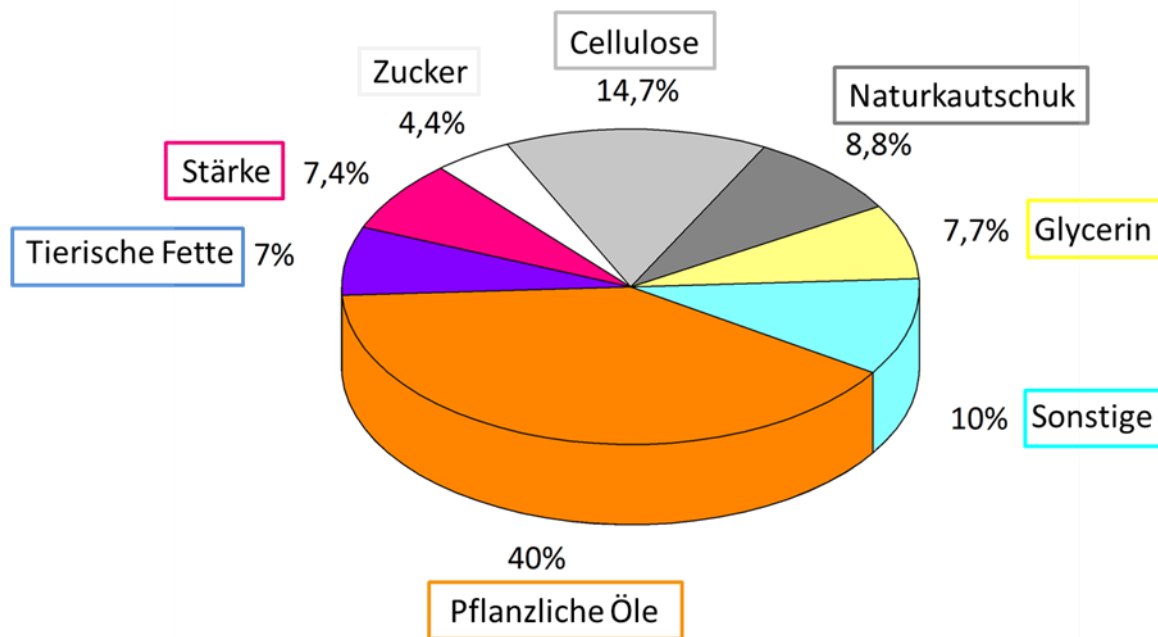
**Abbildung 1** Entwicklung der Anbaufläche für nachwachsende Rohstoffe (Grafik: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR))<sup>[3]</sup>.

Bei der energetischen Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen werden im Vergleich zur Verwertung von fossilen Rohstoffen deutlich weniger Treibhausgase freigesetzt. Die





Deutschland gehört bei der Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen weltweit zu den führenden Ländern. Der Anteil von nachwachsenden Rohstoffen am gesamten Rohstoffeinsatz (20 Mio. t) in der deutschen chemischen Industrie beträgt momentan etwa 13 %. Das sind etwa 2,7 Mio. t pflanzliche Öle und Kohlenhydrate wie Zucker, Stärke oder Cellulose (Abbildung 3)<sup>[7]</sup>. Fette und Öle machen dabei den größten Anteil aus und werden hauptsächlich in der Oleochemie zu Herstellung von Tensiden eingesetzt. Stärke und Zucker werden in Fermentationsprozessen eingesetzt und Cellulose vorwiegend für die Herstellung von Chemiefasern genutzt<sup>[7]</sup>.



**Abbildung 3** Stofflicher Einsatz nachwachsender Rohstoffe (gesamt 2,7 Mio. t) in der chemischen Industrie (2013)<sup>[7]</sup>.

Derzeit werden weltweit etwa 50 Millionen Tonnen (15 %) biobasierte Chemikalien und Polymere hergestellt<sup>[2, 8]</sup>. Die Zahl der aus fossilen Rohstoffen hergestellten Chemikalien und Polymeren beläuft sich auf etwa 330 Millionen Tonnen<sup>[8]</sup>. Die aus fossilen Rohstoffen gewonnenen Produkte wie Methanol, Ethylen, Propylen, Butadien, Benzol oder Xylol dienen als Schlüsselsubstanzen, welche zu Polymeren, Kunststoffen oder verschiedenen Fein- und Spezialchemikalien umgesetzt werden können. Technisch betrachtet ist es möglich, alle industriellen Materialien, die aus fossilen Rohstoffen hergestellt werden, ebenso aus biobasierten Rohstoffen zu generieren. Dafür müssen bestehende Verfahren modifiziert und optimiert oder neue Technologien entwickelt werden. Produkte aus fossilen Rohstoffen sind jedoch oftmals noch preiswerter als die Produkte mit pflanzlichem Ursprung. Eine attraktive Alternative stellen nachwachsende Rohstoffe allerdings dar, sobald die Syntheseleistung der Natur im Endprodukt zumindest teilweise erhalten bleibt oder für das Produkt kein geeigneter Zugang aus fossilen Rohstoffen besteht<sup>[6]</sup>. Das Potential von nachwachsenden Rohstoffen ist noch längst nicht ausgeschöpft, so dass ein wachsendes Produktionsvolumen

für Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen, besonders bei den Fein- und Spezialchemikalien, prognostiziert wird<sup>[9-10]</sup>.

In den letzten Jahren ist das zunehmende Interesse an einer Produktion von Grundstoffen aus biobasierten Rohstoffen auch in der chemischen Industrie zu beobachten. Du Pont plant seine Kunststoffprodukte zu mindestens 25 % aus erneuerbaren Rohstoffen herzustellen und Shell will bis 2050 den Bedarf an Chemikalien und Energie zu 30 % durch Biomasse decken. Das Ziel ist es dabei, möglichst wenig Rohstoff einzusetzen und die vielfältigen Eigenschaften der Produkte aufrecht zu erhalten<sup>[2]</sup>. Die Coca-Cola Company produziert bereits die teilweise aus Material auf Pflanzenbasis bestehende PET-Flasche, die so genannte PlantBottle™. Die PlantBottle™ ersetzt aktuell einen kleinen Anteil der von Coca-Cola eingesetzten PET-Flaschen. Derzeit besteht die Flasche bis zu 30 % aus pflanzlichem Ursprung und die nächste Generation befindet sich bereits im Entwicklungsstadium. Das Ziel der Coca-Cola Company ist es, eine Flasche zu entwickeln, welche zu 100 % aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt ist<sup>[11]</sup>.

Für die stoffliche Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen in der chemischen Industrie zur Herstellung von organischen Grundchemikalien, chemischen Zwischenprodukten und Fein- und Spezialchemikalien werden Kohlenhydrate (Zucker, Stärke und Cellulose), pflanzliche Öle sowie tierische Fette eingesetzt. Dabei ist die Verwendung von Kohlenhydraten wie Saccharose, Glucose und Fructose von besonderem Interesse. Neben der guten und großen Verfügbarkeit ist unter dem Einsatz von Zucker ein breites Spektrum an Feinchemikalien zugänglich<sup>[5]</sup>. Zucker (Saccharose) stellt mit einer Weltjahresproduktion von etwa 180 Mio. t (2016/2017) ein wichtiges Welthandelsprodukt dar. Zucker wird weltweit in 113 Ländern aus Zuckerrohr oder der Zuckerrübe gewonnen. Im Jahr 2015/2016 wurden in Deutschland etwa 3 Mio. t Zucker abgesetzt, wovon der geringste Anteil (10,6 %) als Haushaltszucker genutzt wurde. Die verbleibenden 89,4 % gingen an die Zucker verarbeitende Industrie und an das Handwerk sowie an die chemische Industrie<sup>[12]</sup>. Der Hauptanteil des Zuckers, welcher in der chemischen Industrie eingesetzt wird, dient zur Herstellung von Hefen, technischem Bioethanol, für chemische und pharmazeutische Produkte sowie die Herstellung von Vitaminen und Isomalt<sup>[5-6]</sup>.

Ausgehend von nachwachsenden Rohstoffen können Monosaccharide wie Glucose, Xylose und Fructose bereitgestellt werden. Die so resultierenden C5- und C6-Kohlenhydrate können über selektive Dehydratisierung, Hydrierung oder Oxidation zu wertvollen Zwischenprodukten in der chemischen Industrie umgesetzt werden. Entscheidende Zwischenprodukte mit hohem Potential als Basis für Plattformchemikalien genutzt zu werden sind Furanderivate wie Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). HMF stellt dabei eine der wichtigsten Schlüsselverbindungen in der Chemie der Kohlenhydrate für die Umsetzung von Biomasse zu biobasierten Chemikalien dar<sup>[13]</sup>. Es zählt mit einigen weiteren Substanzen wie z.B. Ethanol, 3-Hydroxypropionsäure und Lävulinsäure zu den Top 10 aus Biomasse gewonnenen Basismolekülen. Die als Zwischenprodukte gewonnenen Basismoleküle sind dabei Alternativen zu den sonst petrochemisch basierten Bausteinen,

welche anschließend in der chemischen Industrie zur Herstellung von Folgeprodukten verwendet werden<sup>[14-15, 23]</sup>.

HMF kann theoretisch aus allen monomeren oder polymeren C6-Zuckern (Fructose, Glucose Saccharose, Stärke, Inulin oder Cellulose) synthetisiert werden. Nach der Hydrolyse der Polysaccharide erfolgt eine sauer katalysierte dreifache Abspaltung von Wasser (Dehydratisierung) zur Herstellung von HMF.

Auf Grund seiner Funktionalität bieten HMF und seine Derivate ein hohes Potential für ein breites Anwendungsspektrum. Als eines der wichtigsten Folgeprodukte hierbei erweist sich die 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA). Die durch selektive Oxidation von HMF gewonnene FDCA ist auf Grund von struktureller Ähnlichkeit eine gute Alternative zur sonst petrochemisch gewonnenen Terephthalsäure (TPA). TPA dient als wichtiger Baustein in der Polymerchemie und wird vor allem zur Herstellung von Polyethylenterephthalat (PET) eingesetzt. Somit besteht die Möglichkeit, durch den Einsatz von FDCA den biobasierten Kunststoff Polyethylenfuranoat (PEF) herzustellen<sup>[16]</sup>.

Trotz über 100 Jahren intensiver Forschung und einem breiten Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten ist es bisher nicht gelungen, ein effizientes und kostengünstiges großtechnisches Verfahren zur Herstellung von HMF zu etablieren. Es bestehen bereits einige vielversprechende Ansätze, um HMF erfolgreich zu synthetisieren, welche auf Grund verschiedener noch nicht überwundener Probleme bis jetzt nicht zum Erfolg gebracht werden konnten. So führt die Herstellung von HMF in Wasser auf Grund der Reaktionsbedingungen zu geringen Produktausbeuten. Unter der Verwendung von organischen Lösungsmitteln oder ionischen Flüssigkeiten können weitaus bessere HMF-Ausbeuten erzielt werden. Hierbei führen allerdings unter anderem hohe Siedepunkte zu einer aufwendigen und kostenintensiven Produktgewinnung und einer erschwerten Lösungsmittelaufreinigung. Besonders vielversprechende Ansätze bietet der Einsatz von zweiphasigen Reaktionssystemen. Unter dem Einsatz einer wässrigen Reaktionsphase in Kombination mit einer organischen Extraktionsphase werden Systeme generiert, welche ein hohes Potential haben, zu guten Umsätzen und Ausbeuten zu führen. Hinderlich sind hierbei geringe Verteilungskoeffizienten für HMF, was den Einsatz von Lösungsmittel im Überschuss erforderlich macht, und hohe Siedepunkte der verwendeten Extraktionsmittel<sup>[13, 17-18]</sup>. Es ist daher nötig, gegebene Ansätze zu optimieren und durch weitere Forschungsarbeit zu verbessern, um ein wirtschaftliches Verfahren für die Gewinnung von HMF aus Kohlenhydraten zu realisieren.

## 2 Aufgabenstellung

Für die Herstellung von HMF aus Kohlenhydraten über die säurekatalysierte Dehydratisierung wurden bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Bisher betrachtete einphasige Reaktionssysteme unter der Verwendung von Wasser, organischen Lösungsmitteln oder ionischen Flüssigkeiten führen zu keinen überzeugenden Ergebnissen. Vielversprechend sind hingegen die in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse, welche unter dem Einsatz von zweiphasigen Lösungsmittelsystemen erzielt wurden. Entscheidend ist dabei die Funktion des organischen Lösungsmittels, als Extraktionsmittel für HMF zu agieren. Jedoch sind hierbei geringe Verteilungskoeffizienten von HMF und sehr hohe Siedepunkte der verwendeten organischen Lösungsmittel noch nicht überwundene Probleme, wodurch eine großtechnische Produktion von HMF noch nicht realisiert ist.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein alternatives und für die Extraktion von HMF in der Literatur noch nicht beschriebenes polares Lösungsmittel auf sein Extraktionspotenzial für HMF hin zu untersuchen. Das zu untersuchende Lösungsmittel ist Hexafluorisopropanol (HFIP). Weiterführend soll ein zweiphasiges System (Wasser/HFIP) auf seine Eignung als potentiell Reaktions- und Extraktionssystem für die Herstellung von HMF hin geprüft werden.

Zunächst soll das Phasenverhalten von Wasser und HFIP näher betrachtet werden. Dabei soll neben dem Einfluss verschiedener Salze und Mineralsäuren auch geklärt werden, wie sich die Variation der Volumenverhältnisse von Wasser zu HFIP auf das resultierende Zweiphasensystem auswirkt.

In der vorliegenden Arbeit sollen Untersuchungen zur Verteilung von HMF in dem zweiphasigen System Wasser/HFIP mit dem Zusatz eines Elektrolyten durchgeführt werden. Neben der Abhängigkeit der HMF-Verteilung von dem zugesetzten Salz und dessen Konzentration, soll der Temperatureinfluss näher betrachtet werden. Es soll geklärt werden, wie gut sich HFIP als Extraktionsmittel für HMF eignet.

Mit den erlangten Kenntnissen zum Phasenverhalten und zur Extraktion soll das System Wasser/HFIP für die Dehydratisierung von Fructose verwendet werden. Zunächst wird hierfür ein Katalysatorscreening durchgeführt. Verschiedene homogene Mineralsäuren und organische Säuren werden in der Dehydratisierung von Fructose eingesetzt. Mit dem am besten geeignetsten homogenen Katalysator werden verschiedene Reaktionsparameter (Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Phasenverhältnis und Fructosekonzentration) variiert und der Einfluss von zugesetztem Salz auf die HMF-Ausbeute untersucht. Weiterhin soll mit den optimierten Reaktionsbedingungen neben Fructose, die kostengünstigere Saccharose als mögliches Edukt betrachtet werden.

Neben der Verwendung von homogenen Katalysatoren, wird in der Literatur vermehrt der Einsatz von heterogenen Katalysatoren diskutiert. Der heterogene Katalysator Amberlyst 15

soll hier ebenfalls in der Dehydratisierung von Fructose eingesetzt werden. Neben der Variation verschiedener Reaktionsparameter soll der Wiedereinsatz des Katalysators untersucht werden.

## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Katalyse

Der Begriff „Katalyse“ wurde Anfang des 19. Jh. (1835) von dem schwedischen Chemiker J. J. Berzelius geprägt. Die bis heute noch gültige Definition eines Katalysators wurde allerdings erst Ende des 19. Jh. von dem Physikochemiker Wilhelm Ostwald eingeführt: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Produkt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert“<sup>[19]</sup>. Der Katalysator wird dabei während der Reaktion nicht verbraucht, so dass dieser nach der Reaktion für erneute Einsätze zur Verfügung stehen kann<sup>[20]</sup>.

In den meisten technischen Verfahren, bei denen es sich um eine chemische Reaktion handelt, sind Katalysatoren unumgänglich und nicht mehr wegzudenken. Es gibt viele verschiedene Arten von Katalysatoren. Angefangen von Protonen ( $H^+$ ) über Lewisäuren, Organometallkomplexen, organischen und anorganischen Polymeren, Metallkatalysatoren, Ionenaustauschern bis hin zu Enzymen. Dabei wird grundsätzlich zwischen heterogenen und homogenen Katalysatoren unterschieden. Die eingesetzten Katalysatoren und die verwendeten Prozessbedingungen sind sehr verschieden, jedoch ist das Prinzip der Wirkungsweise eines Katalysators immer das gleiche. Bei der heterogenen Katalyse liegen der Katalysator und die Reaktanden in zwei verschiedenen Phasen vor. Dabei ist der Katalysator in den meisten Fällen ein Feststoff, welcher von einer fluiden Phase (Gas, Flüssigkeit oder überkritisches Fluid), welche die Reaktanden beinhaltet, umgeben ist. In der homogenen Katalyse hingegen, liegen der Katalysator, die Reaktanden und die Produkte in derselben Phase vor<sup>[20]</sup>.

Katalysatoren haben eine große wirtschaftliche Bedeutung. In etwa 90 % aller industriellen Prozesse kommen Katalysatoren zum Einsatz<sup>[21]</sup>. Dabei wird vornehmlich auf heterogene Katalysatoren zurückgegriffen. Begründet ist das mit der einfachen Katalysatorabtrennung, dem damit verbundenen Wiedereinsatz und der daraus resultierenden vereinfachten und mit geringeren Kosten verbundenen Produktaufarbeitung<sup>[22]</sup>.

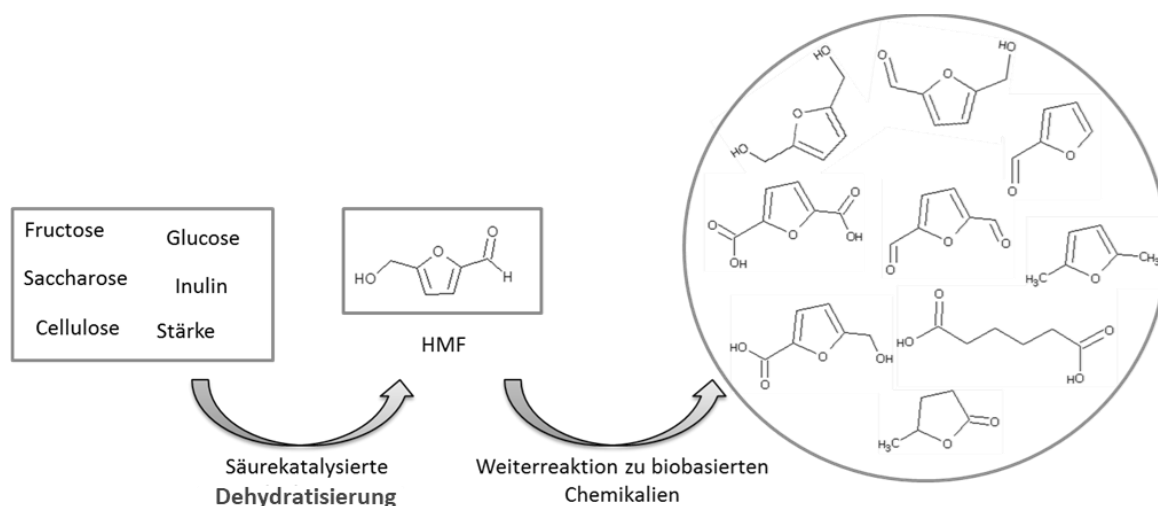
Katalyse gilt als wichtige Schlüsseltechnologie in der nachhaltigen Chemie. Durch den Einsatz von Katalysatoren gelingt es, ein gewünschtes Produkt schneller, ressourcenschonender und mit weniger Abfall zu produzieren. Durch die Optimierung der Katalysatoreigenschaften wie Aktivität und Selektivität können zusätzlich Herstellungskosten gesenkt und damit die Wirtschaftlichkeit verbessert werden<sup>[20]</sup>.

Mit Hilfe von chemisch katalytischer Umwandlung ist die Herstellung von biobasierten Grundchemikalien aus Kohlenhydraten (Cellulose, Saccharose, Glucose oder Fructose) möglich. Die säurekatalysierte Dehydratisierung von Pentosen und Hexosen führt dabei zur Bildung von wichtigen Grundchemikalien. Die Dehydratisierung von Xylose führt zu Furfural, von Hexosen wie Glucose oder Fructose zu HMF. HMF dient als Schlüsselverbindung, welche

durch weitere Umsetzung die Grundchemikalien Lävulinsäure und Furandicarbonsäure bereitstellen kann.

### 3.2 5-Hydroxymethylfurfural (HMF)

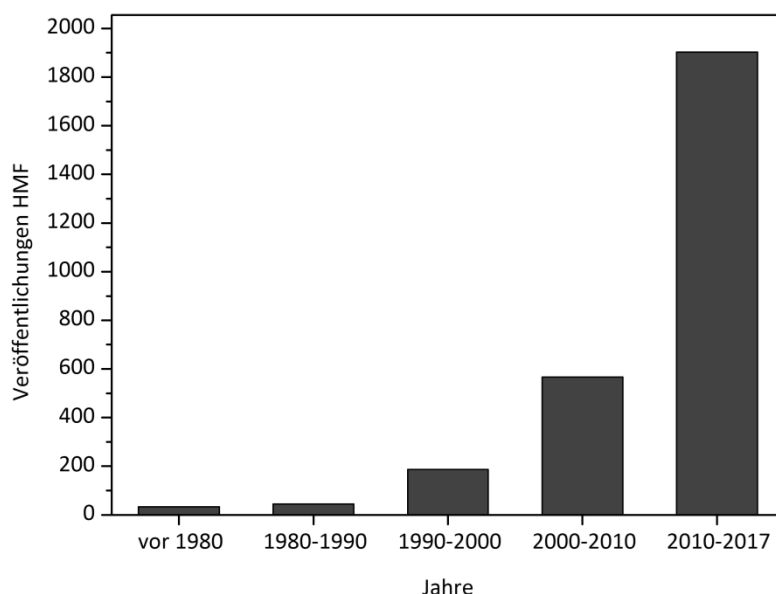
5-Hydroxymethylfurfural (HMF) ist ein Furanderivat, welches laut US Department of Energy neben Furfural und 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA), zu den Top 10 biobasierten Chemikalien zählt<sup>[23]</sup>. HMF ist ein thermisch instabiler weiß/gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 32-34 °C und einer molare Masse von 126 g/mol<sup>[18]</sup>. Das Molekül weist neben einer primären Alkoholfunktion eine Aldehydgruppe und ein aromatisches Furan-Ring-System auf. Diese Funktionalität führt dazu, dass nicht HMF als Produkt selbst von großem Interesse ist, sondern die Möglichkeit, über einfache Reaktionen eine Vielzahl an Folgeprodukten zu generieren. HMF kann als Ausgangsstoff für die Synthese von pharmazeutischen Substanzen, thermoresistenten Polymeren und für die Synthese von organischen Intermediaten dienen. Ausgehend davon können viele chemische Produkte wie Lösungsmittel, Harze<sup>[24]</sup>, Polyamide, Polyester und weitere Furan basierte Polymere generiert werden<sup>[25-27]</sup>. *Abbildung 4* zeigt exemplarisch die theoretische Umsetzung von nachwachsenden Rohstoffen über HMF als Schlüsselverbindung zu biobasierten Chemikalien.



**Abbildung 4** 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) als Schlüsselverbindung für die Umsetzung von Biomasse zu biobasierten Chemikalien<sup>[15]</sup>.

HMF ist seit über 100 Jahren als Produkt der Dehydratisierung (Eliminierung von Wasser) von Hexosen bekannt. Auf Grund seiner Anwendungsvielfalt hat das Interesse an der Herstellung von HMF aus Biomasse in den letzten 15 Jahren stark an Bedeutung zugenommen. Berücksichtigt man die zunehmende Anzahl von Veröffentlichungen in den letzten Jahren, wird das wachsende Interesse an der Substanz HMF deutlich (Abbildung 5).





**Abbildung 5** Über Web of Science ermittelte Veröffentlichungen (Artikel und Reviews) zu HMF (Stichwort: Hydroxymethylfurfural).

Die Synthese von HMF basiert auf der dreifach säurekatalysierten Wasserabspaltung aus Hexosen (Dehydratisierung). Neben den hauptsächlich eingesetzten Monosacchariden D-Fructose oder D-Glucose können auch Disaccharide oder Polysaccharide wie Saccharose, Cellobiose, Inulin oder Cellulose als Edukte verwendet werden. Vor der eigentlichen Dehydratisierung der Di- oder Polysaccharide muss zunächst eine Hydrolyse stattfinden. Der Reaktionsweg von Zuckern zu HMF ist komplex und verschiedene Nebenreaktionen wie Fragmentierung, Isomerisierung, weitere Dehydratisierung und Kondensation können die HMF-Ausbeute negativ beeinflussen<sup>[28]</sup>.

Trotz jahrelanger intensiver Forschung und einem breiten Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten ist es schwierig, ein effizientes großtechnisches Verfahren zur Herstellung von HMF zu etablieren. Die erste halbtechnische Herstellung von HMF geht auf das Jahr 1987 zurück und wurde von Südzucker durchgeführt<sup>[29]</sup>. Derzeit sind zwei weitere Firmen, Avantium und Avalon Industries, dabei, HMF- bzw. HMF-Derivate herzustellen und kommerzielle Anlagen zu planen, in Betrieb zu nehmen und zu optimieren. Avantium plant mit Hilfe seiner „YXY“-Technik, Kohlenhydrate in verschiedene biobasierte Produkte umzuwandeln. Der gewählte Reaktionsweg ist dabei die katalytische Umsetzung von Zuckern in Alkoholen zu Alkoxymethylfurfural wie etwa Methoxymethylfurfural (MMF), welches anschließend zu Furandicarbonsäure (FDCA) oxidiert wird. Durch Polymerisation der gewonnenen FDCA mit Monoethylenglycol (MEG) kann das neue Polymer Polyethylenfuranoat (PEF) erhalten werden<sup>[30]</sup>. Im Oktober 2016 haben sich Avantium und BASF zu einem Gemeinschaftsunternehmen (Synvina) zusammengeschlossen. Synvina hat es sich zum Ziel gemacht, Marktführer in der Produktion und der Vermarktung von FDCA zu

werden. Das YXY-Verfahren soll weiterentwickelt werden und es ist geplant, eine Produktionsanlage für FDCA mit einer jährlichen Kapazität von 50.000 Tonnen zu bauen<sup>[31]</sup>. AVA Biochem, eine Tochtergesellschaft von Avalon Industries, betreibt seit Anfang 2014 in der Schweiz eine Anlage zur Herstellung von HMF aus Biomasse<sup>[32]</sup>. In Zusammenarbeit mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) haben sie ein Verfahren entwickelt, bei dem durch hydrothermale Carbonisierung (HTC) aus Biomasse Biokohle hergestellt wird. Das während des Prozesses anfallende Prozesswasser enthält HMF, welches mit Hilfe von überkritischem CO<sub>2</sub> extrahiert wird<sup>[33-34]</sup>. Die genauen Prozessbedingungen sind nicht beschrieben. Die Biochem-1 Anlage wird laufend getestet und weiter optimiert. In einem Interview erklärt der Geschäftsführer Anfang 2014, dass für die Testphase Fructose als Ausgangsstoff dient und nicht wie ursprünglich geplant Biomasse eingesetzt wird.

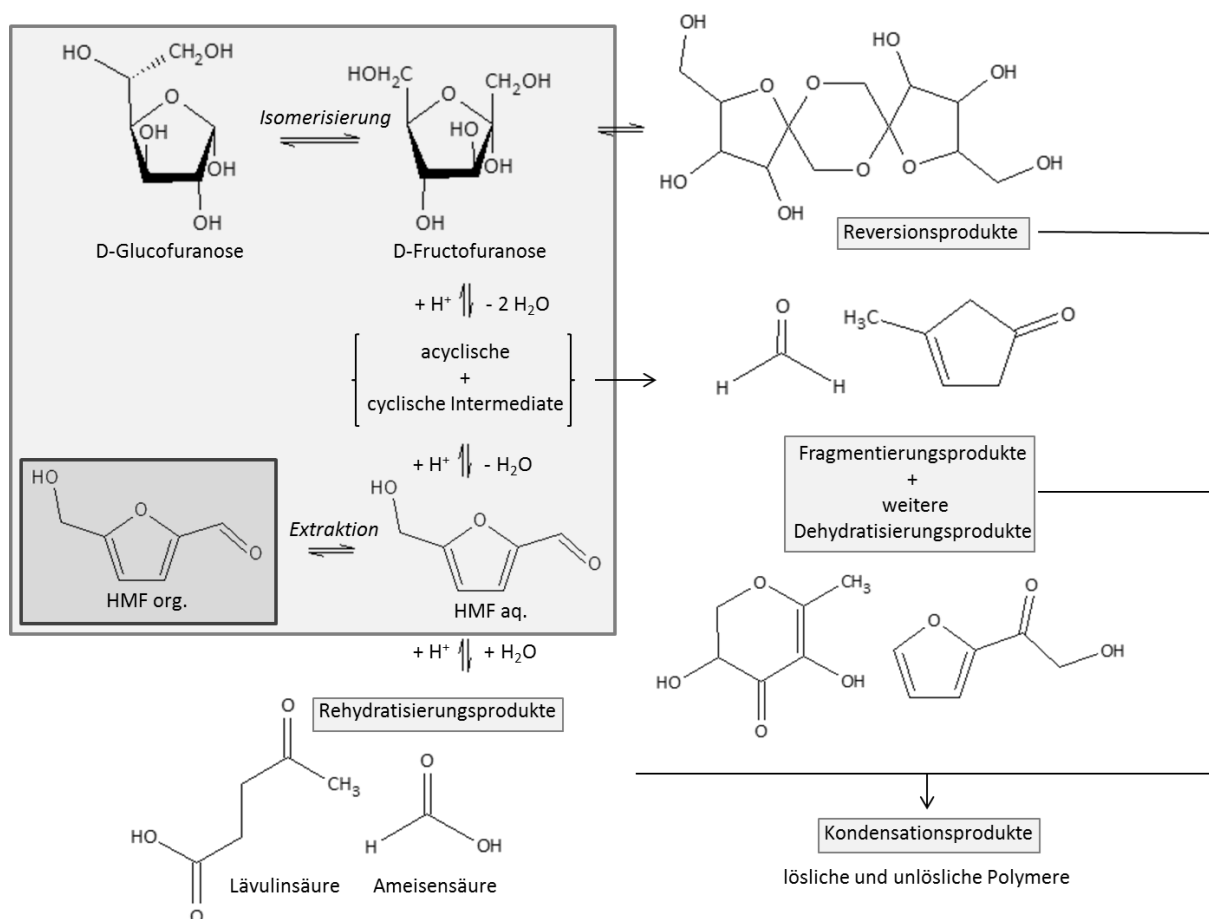
### 3.2.1 Herstellung von HMF

Die Bildung von HMF wurde zum ersten Mal 1895 von Düll<sup>[35]</sup> und Kiermeyer<sup>[36]</sup> beobachtet. Während Düll die Umsetzung von Inulin mit Oxalsäure unter erhöhtem Druck zu HMF beschreibt setzt Kiermeyer Rohrzucker als Edukt unter den sonst gleichen Bedingungen ein.

Bis in die 1980er Jahre stieg das Interesse an der HMF-Herstellung nur langsam an. Es wurden hauptsächlich wasserbasierte Systeme mit Mineralsäuren oder organischen Säuren als Katalysatoren zur Umsetzung von Kohlenhydraten zu HMF eingesetzt<sup>[37-38]</sup>. Als Edukte wurden hauptsächlich Fructose, Glucose oder Polysaccharide verwendet. Reaktionszeiten von Sekunden bis hin zu Stunden und Reaktionstemperaturen von 100 bis 300 °C waren üblich. Die erzielten HMF-Ausbeuten lagen dabei üblicherweise unter 50 %, was auf die Zersetzung von HMF unter sauren Bedingungen in wässriger Lösung zurückzuführen ist.

Bis heute ist nicht geklärt, über welchen Mechanismus HMF hergestellt wird. Haworth und Jones veröffentlichten als erste Untersuchungen zum Mechanismus für die Herstellung von HMF aus Fructose<sup>[39]</sup>. Neuere Untersuchungen von Van Dam<sup>[40]</sup>, Kuster<sup>[41]</sup> und Antal<sup>[28]</sup> zeigen, dass der Mechanismus der Dehydratisierung von Fructose zur Bildung von HMF, ausgehend von der Fructofuranose, sowohl über cyclische als auch über acyclische Intermediate verlaufen kann.

Die Herstellung von HMF verläuft über eine relativ einfache Reaktion, wobei es durch viele Zwischenstufen und einen komplexen Prozess zur Bildung von reversiblen oder irreversiblen Nebenprodukten kommen kann (*Abbildung 6*). Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, die für die Bildung von HMF erforderlich sind, wie die Anwesenheit von Wasser, hohe Temperaturen und ein geringer pH-Wert, werden mögliche Nebenreaktionen wie Fragmentierung, Kondensation, Hydrolyse und weitere Dehydratisierungsreaktionen begünstigt.



**Abbildung 6** Schematischer Reaktionsweg der säurekatalysierten Dehydratisierung von Kohlenhydraten mit der Bildung von zahlreichen Nebenprodukten<sup>[28, 42-43]</sup>.

Durch die Kondensation von zwei Fructosemolekülen kann es zur Bildung von Reversionsprodukten, wie dem Difructoseanhydriden (DFA) kommen, welche reversibel weiter zu HMF umgesetzt bzw. zu anderen Nebenprodukten polymerisiert werden können. Durch die Reaktion von Fructose mit sich selbst und der Reaktion mit HMF oder weiteren Nebenprodukten werden dunkel gefärbte teilweise wasserunlösliche Polymere gebildet, die auch als Humine<sup>[44]</sup> bezeichnet werden. Eine Rehydratisierung von HMF unter sauren wässrigen Bedingungen führt hingegen zur Zersetzung und zur Bildung von Ameisen- und Lävulinsäure. Um diese Vielzahl von möglichen Nebenreaktionen zu minimieren, wurden bereits einige Reaktionsparameter, Lösungsmittel, Reaktionsführungen und verschiedenste Katalysatorsystem zur Optimierung der HMF-Ausbeute untersucht. In *Tabelle 1* sind in der Literatur beschriebene typische Reaktionsbedingungen und dabei erzielte HMF-Ausbeuten (A) und Selektivitäten (S) unter der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel aufgelistet.

**Tabelle 1** Homogen und heterogen katalysierte Dehydratisierung von Fructose zu HMF im wässrigen System.

Fructose-konzentration	Katalysator	Temperatur [°C]	Zeit [min]	A [%]	S [%]	Ref
9 Gew.-%	-	200	5	22	53	[45]
9 Gew.-%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1mM)	200	5	23	25	[46]
25 Gew.-%	Oxalsäure (2 mol %)	135-142	130	34	55	[47]
4,5 Gew.-%	HCl (2 M)	95	24	31	41	[48]
9 Gew.-%	TiO <sub>2</sub> (100 Gew.-%)	200	5	22	22	[45]
1 Gew.-%	ZrO <sub>2</sub> (100 Gew.-%)	200	5	15	17	[45]

**Tabelle 2** zeigt einen Überblick von ausgewählten Reaktionsbedingungen der homogen und heterogen katalysierten Dehydratisierung von Fructose in organischen Lösungsmitteln und den dabei erzielten Ausbeuten (A) und Selektivitäten (S).

**Tabelle 2** Homogen und heterogen katalysierte Dehydratisierung von Fructose zu HMF in organischen Lösungsmitteln (Dimethylformamid = DMF, Dimethylsulfoxid = DMSO).

Fructose-konzentration	Lösungs-mittel	Katalysator	Temperatur [°C]	Zeit [min]	A [%]	S [%]	Ref
5 Gew.-%	DMF	NH <sub>4</sub> Cl (0,1 M)	100	60	55	55	[49]
1,7 M	DMSO	-	150	120	92	-	[50]
665 mM	DMSO	HCl (konz.)	60	180	80	80	[51]
665 mM	Sulfolan	HCl (konz.)	60	30	67	67	[51]
3 Gew.-%	DMSO	Amberlyst 15 (6 Gew.-%)	120	120	76	76	[52]
3 Gew.-%	DMSO	Nafion (6 Gew.-%)	120	120	75	75	[52]

Bei dem Einsatz von zweiphasigen Systemen wird eine wässrige Reaktionsphase mit einer organischen Extraktionsphase kombiniert. In **Tabelle 3** ist ein Überblick zu typischen zweiphasigen Systemen, Reaktionsbedingungen und den erzielten Ausbeuten und Selektivitäten in der Dehydratisierung von Fructose zu HMF gegeben.

**Tabelle 3** Homogen und heterogen katalysierte Dehydratisierung von Fructose zu HMF in biphasischen Reaktionssystemen (Butanol = BuOH, Methylisobutylketon = MIBK).

Fructose-konzentration	Reaktions-phase	Extraktions-phase	$V_{\text{org}}/$ $V_{\text{wässrig}}$	Katalysator	T [°C]	A [%]	S [%]	Ref
2 Gew.-%	Wasser	n-BuOH	1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,05 M)	170	68		[53]
18 Gew.-%	Wasser	MIBK	7,5	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0,1 M)	190	69	73	[54]
10 Gew.-%	Wasser	MIBK	3	HCl (0,25 M)	140	74*		[55]
30 Gew.-%	Wasser	MIBK	3,13	HCl (0,25 M)	180	55	73	[42 a,b]**
30 Gew.-%	(Wasser/DMSO 8:2)/PVP 7:3	MIBK/2- BuOH 7:3	3,99	HCl (0,25 M)	180	76	85	[42 a,b]**
10 Gew.-%	(Wasser/DMSO 8:2)/PVP 7:3	MIBK/2- BuOH 7:3	1,43	Saures Harz	90	59	77	[42 a,b]**

\* kontinuierlich

\*\* Aus der Literatur geht nicht eindeutig hervor ob es sich um eine kontinuierliche Fructosezugabe handelt.

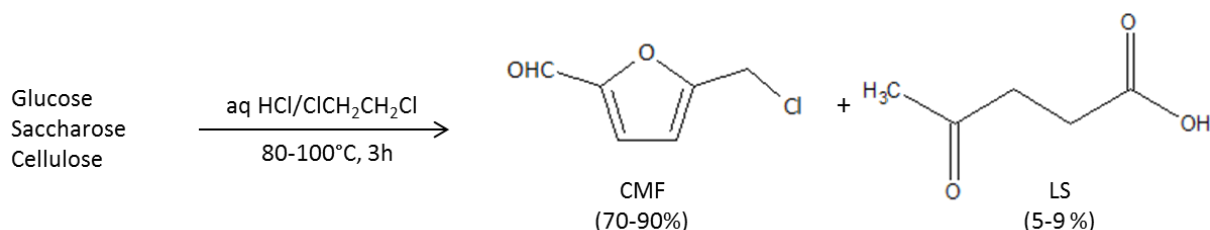
### 3.2.1.1 Typische Katalysatoren für die Umsetzung von Kohlenhydraten zu HMF

Die Dehydratisierung von Fructose zu HMF kann sowohl durch homogene oder heterogene Brönsted- als auch Lewissäuren katalysiert werden. Bis heute wurde eine Vielzahl von anorganischen und organischen Säuren, Salzen, Zeoliten oder Ionenaustauscherharzen als Katalysatoren auf ihre Eignung in der HMF-Synthese untersucht. Auf Grund ihrer Verfügbarkeit, den geringen Kosten und den erzielten hohen HMF-Ausbeuten sind Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure oft eingesetzte Katalysatorsäuren.

Einige der ersten Untersuchungen der HMF Synthese gehen auf den Einsatz von HCl zurück. Wolfrom et al.<sup>[56]</sup> nutzten bereits 1948 HCl zur Synthese von HMF aus Glucose. Einige Jahre später beschreiben Kuster et al.<sup>[48, 57-58]</sup> ebenso den Einsatz von HCl (0,25-2 M) in der Dehydratisierung von Fructose. Die höchste erzielte HMF-Ausbeute lag bei etwa 30 % und die höchste Selektivität bei 60 %. Román-Leshkov et al.<sup>[42 a,b]</sup> untersuchten weitere Ansätze. Unter Einsatz von zweiphasigen Reaktionssystemen und HCl als Katalysatorsäure gelang ihnen Umsätze zwischen 89 - 92 % mit Selektivitäten von 77 - 85 % zu erzielen.

Bei der Nutzung von HCl als Katalysatorsäure und dem Einsatz von organischen Lösungsmitteln wird neben HMF das chlorierte HMF, 5-Chloromethylfurfural (CMF), gebildet<sup>[59]</sup>. Mascal et al.<sup>[60]</sup> haben hierzu verschiedene Untersuchungen in zweiphasigen Systemen durchgeführt, um die Herstellung von CMF zu optimieren. Die Umsetzung von

Zuckern, Cellulose oder cellulosehaltiger Biomasse mit HCl im biphasischen Reaktionssystem resultiert hierbei in einer kombinierten Ausbeute von bis zu 95% CMF (1) und Lävulinsäure (LS) (2) (*Abbildung 7*).



**Abbildung 7** Dehydratisierung von Zuckern, Cellulose und cellulosehaltiger Biomasse in Anwesenheit von HCl zu 5-Chloromethylfurfural (CMF) und Lävulinsäure (LS)<sup>[61]</sup>.

Neben der Bildung von CMF betrachteten Masci et al.<sup>[61]</sup> auch die Umwandlung von CMF in Lävulinsäure, Ethyllevulinat und in HMF. Unter Hydrolyse in kochendem Wasser wird CMF innerhalb von 30 s einfach und schnell zu HMF (86 %) und Lävulinsäure (10 %) umgesetzt. Die Bildung von Lävulinsäure wird dabei auf die Reaktionsbedingungen zurückgeführt und kann durch Optimierung reduziert werden.

Im Vergleich zu HCl, werden H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> deutlich weniger eingesetzt und führen in bisherigen Untersuchungen auch nicht zu vergleichbar guten Ergebnissen. Unter der Verwendung von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (4 mol %) als Katalysatorsäure, werden bei Reaktionstemperaturen von 240 °C und eingesetzter Fructosekonzentration von 4,5 Gew.-% lediglich HMF-Ausbeuten von 40 % beschrieben<sup>[62]</sup>. Antal et al.<sup>[28]</sup> führten unter vergleichbarer Bedingungen die Dehydratisierung mit 0,9 Gew.-% Fructose und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 mol %) durch und erzielten nach 32 s eine HMF-Ausbeute von 50 % (Selektivität = 53 %).

1987 patentiert Südzucker<sup>[29]</sup> ein Verfahren zur Herstellung von HMF unter Verwendung von Oxalsäure als Katalysator. Im 10 kg Maßstab gelingt ihnen der Umsatz von 25 Gew.-% Fructose in Wasser bei 135-142 °C mit Oxalsäure (1 Gew.-%). Nach 130 min Reaktionszeit und einem Umsatz von 61 % wird eine HMF-Ausbeute von 34 % erhalten. Über chromatographische Methoden gelingt eine Isolation von 80 % des gebildeten HMF. Als weitere organische Säure wird Ameisensäure als möglicher Katalysator in der Dehydratisierung von Fructose diskutiert. Li et al.<sup>[63]</sup> zeigen, dass Fructose (11 Gew.-%) mit Ameisensäure (100 Gew.-%) bei 200 °C erfolgreich zu HMF umgesetzt werden kann. Bei 96 % Fructoseumsatz resultiert eine HMF-Ausbeute von 61 %.

Im Hinblick auf eine potentielle industrielle Anwendung spielen neben den homogenen Katalysatorsäuren heterogene Katalysatoren in der Dehydratisierung von Kohlenhydraten eine wichtige Rolle. Heterogene Katalysatoren lassen sich im Gegensatz zu homogenen Katalysatoren leichter von der Reaktionslösung abtrennen. Dadurch sind eine einfachere Produktabtrennung sowie ein Wiedereinsatz des Katalysators gegeben. Typischerweise

werden Ionenaustauscherharze, Zeolite, Metalloxide oder Heteropolysäure für die Herstellung von HMF aus Fructose eingesetzt<sup>[64]</sup>.

In den 1990er setzten Carlini et al.<sup>[65]</sup> niobbasierte Katalysatoren in wässriger Reaktionsphase bei 100 °C ein und erzielten bei geringen Fructoseumsätzen (25 – 30 %) Selektivitäten von 85 – 100%. Weitere Untersuchungen mit Titan-, Zirkonium- und Vanadiumphosphatkatalysatoren führen zu etwas besseren Ergebnissen. Mit Vanadiumphosphat beschreiben Carlini et al.<sup>[66]</sup> Fructoseumsätze bis 73 % und HMF-Ausbeute bis 68 % nach zwei Stunden Reaktionszeit. Watanabe et al.<sup>[45]</sup> betrachten verschiedene Metalloxide als Katalysatoren in der Dehydratisierung von Fructose und Glucose. Mit TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> gelingt es ihnen allerdings nicht, bei nahezu vollständigem Fructoseumsatz (98 %) höhere Selektivitäten zu HMF als 22 % zu erzielen. Bei Shimizu et al.<sup>[52]</sup> kommen Heteropolysäuren und Zeolite in DMSO unter kontinuierlicher Wasserentfernung (Vakuum 0,97 bar) und bei 120 °C Reaktionstemperatur zum Einsatz. Bei vollständigem Fructoseumsatz werden hierbei HMF-Ausbeuten von bis zu 97 % erzielt.

Einer der am meist untersuchten und vielversprechendsten heterogenen Katalysatoren in der Dehydratisierung von Fructose ist Amberlyst 15<sup>[42, 52, 67-68]</sup>. Es handelt sich dabei um einen günstigen, kommerziell erhältlichen und festen brönstedsauren Katalysator. Amberlyst 15 ist ein makroporöses kationisches Ionenaustauscherharz<sup>[69]</sup>. Problematisch ist die Nutzung von Amberlyst 15 in der Dehydratisierung von Fructose in reinem Wasser als Reaktionsmedium. Es werden nur geringe HMF-Ausbeuten erhalten, da der Katalysator ebenso die Rehydratisierung von HMF zu Lävulinsäure und Ameisensäure begünstigt. Mit der Nutzung von organischen Lösungsmittelgemischen zur Extraktion des gebildeten HMF aus der wässrigen Reaktionsphase gelingt es Román-Leshkov et al.<sup>[42 a,b]</sup>, eine Steigerung der HMF- Selektivität zu erzielen. Beim Einsatz von 10 Gew.-% Fructoselösung wird nach 8-16 h Reaktionszeit und einem Umsatz von 76 % Fructose eine Selektivität von 77 % erreicht. Lansalot-Matras und Moreau<sup>[67]</sup> untersuchten den Einsatz von Amberlyst 15 in Ionischen Flüssigkeiten. Unter der Verwendung von DMSO als Co-Lösungsmittel konnten sie eine maximale HMF-Ausbeute von etwa 80 % erzielen unter einer Reaktionstemperatur von 80 °C und dem Einsatz von 3,6 Gew.-% Fructose. Shimizu et al.<sup>[52]</sup> zeigten hingegen, dass in wasserfreien Systemen wie DMSO mit kontinuierlicher Wasserextraktion (Vakuum 0,97 bar) und kleinen Amberlyst 15 Partikeln (0,15-0,053 nm) ein vollständiger Umsatz von Fructose zu HMF erfolgen kann.

Bei der Nutzung von heterogenen Katalysatoren sind die leichte Abtrennung und der damit mögliche Wiedereinsatz des Katalysators ein entscheidender Faktor. Somit sind eine Kostenersparnis, die Entfernung des sauren Katalysators und damit der Schutz des gebildeten HMF gegeben. Sampath und Kannan<sup>[70]</sup> führten Untersuchungen zur Regenerierung und zum Wiedereinsatz von Amberlyst 15 in der Dehydratisierung von Fructose durch. Sie betrachten dabei zwei polare Lösungsmittel, N,N-Dimethylformamid (DMF) und Dimethylsulfoxid (DMSO), und deren Einfluss auf den Wiedereinsatz des Katalysators. In beiden Lösungsmitteln gelang unter dem Einsatz von 33 g/L (185 mmol/L)

Fructose bei 120 °C Reaktionstemperatur und 30 min Reaktionszeit ein Fructoseumsatz von 100 % und eine HMF-Ausbeute von 82 %. Beim anschließenden Wiedereinsatz zeigte sich, dass der Katalysator in DMSO stabil ist und ohne Regeneration über mindestens sieben Zyklen erneut eingesetzt werden konnte. In DMF hingegen zeigte sich ein deutlicher Aktivitätsverlust und ein Wiedereinsatz war hier nur durch eine vorherige Regeneration mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  möglich.

### 3.2.1.2 Reaktionssysteme für die Umsetzung von Kohlenhydraten zu HMF

Nachdem erste Untersuchungen zur HMF-Herstellung in ausschließlich sauren, wässrigen Systemen durchgeführt wurden, haben in den letzten 40 Jahren ein Umdenken und eine Nutzung von alternativen Lösungsmittelsystemen stattgefunden. Dabei kann HMF in monophasischen Systemen unter der Verwendung von Lösungsmitteln wie Wasser, Dimethylsulfoxid (DMSO), Isopropanol, THF oder ionischen Flüssigkeiten hergestellt werden. Alternativ hat sich gezeigt, dass die Anwendung von biphasischen Reaktionssystemen unter der Verwendung einer wässrigen Reaktionsphase und einer organischen Extraktionsphase zu vielversprechenden Ergebnissen führt.

#### *Monophasische Reaktionssysteme*

Wasser bietet einige Vorteile in der Nutzung als Lösungsmittel in der säurekatalysierten Dehydratisierung von Kohlenhydraten zu HMF. Neben der guten Verfügbarkeit ist Wasser kostengünstig und bietet darüber hinaus eine sehr hohe Zuckerlöslichkeit. Allerdings werden in Wasser nur geringe HMF-Ausbeuten erzielt. Deshalb werden seit den 1980er Jahren intensiv organische Lösungsmittel wie DMSO, DMF, Sulfolan, Aceton oder Methanol in der Dehydratisierung von Kohlenhydraten eingesetzt und untersucht. Dabei werden deutlich höhere Ausbeuten und Selektivitäten erzielt, jedoch ist die Abtrennung und Aufarbeitung der Reaktionslösung auf Grund der hohen Siedepunkte und oftmals eingesetzten Lösungsmittelgemische schwierig. Als weiteres Reaktionsmedium werden, ebenso seit den 1980er Jahren, ionische Flüssigkeiten (*engl. Ionic Liquids, IL*) intensiv untersucht. Hierbei werden auch sehr gute HMF-Ausbeuten und Selektivitäten erzielt. Allerdings stellen sich auch hierbei die Isolierung des gewonnenen HMF und die Regenerierung der verwendeten kostenintensiven IL als schwierig dar.

#### *Dehydratisierung in wässriger Reaktionsphase*

Kuster et al.<sup>[48, 71]</sup> veröffentlichten 1977 die HCl katalysierte Dehydratisierung von Fructose in Wasser bei 95 °C und Säurekonzentrationen von 0,25 – 5 M. Die relativ hohe Säurekonzentration in Kombination mit der hohen Reaktionstemperatur führt hier zur vermehrten Bildung von Lävulinsäure und zu geringen HMF-Ausbeuten von 30 % mit maximal erzielten Selektivitäten von 60 %. Mit der Zugabe von Polyethylenlykol (PEG-600) als Co-Lösungsmittel kann eine Steigerung der HMF-Ausbeute auf 70 % bei einem Umsatz von 86 % erzielt werden<sup>[57]</sup>. PEG-600 wirkt sich dabei positiv auf den Fructoseumsatz aus und reduziert gleichzeitig die Rehydratisierung von HMF zu Lävulinsäure und AS. Van Dam et



al.<sup>[40]</sup> griffen diesen Effekt auf und führten weitere Untersuchungen mit PEG durch. Es zeigt sich, dass PEG einen destabilisierenden Effekt auf das gebildete HMF hat und es zur Bildung von HMF-PEG-Ethern kommen kann. Um die HMF-Ausbeute in wässrigem Medium weiter zu steigern und das gebildete HMF zu stabilisieren, werden Wasser/organisches Lösungsmittel-Gemische wie z.B. Wasser/Aceton für die Dehydratisierung von Fructose eingesetzt. In Abhängigkeit von den eingesetzten Fructosekonzentrationen, der Reaktionstemperaturen und den Mischungsverhältnissen konnten so HMF-Ausbeuten zwischen 49 % und 71 % erreicht werden<sup>[72]</sup>. Unter dem Einsatz von heterogenen Katalysatoren (Niobphosphat oder Zirkoniumphosphat) war es möglich, sehr gute HMF-Selektivitäten zu erreichen (85-100 %). Bei diesen guten Selektivitäten waren die Fructoseumsätze allerdings gering (25-34 %) <sup>[65-66]</sup>.

Wasser ist als Lösungsmittel für die Dehydratisierung von Kohlenhydraten nicht gut geeignet. Auf Grund der Instabilität von HMF unter den sauren wässrigen Bedingungen können nur geringe HMF-Ausbeuten erzielt werden. Auch der Zusatz von Co-Lösungsmitteln hat bis jetzt noch nicht dazu geführt, dass hohe Ausbeuten und Selektivitäten erreicht werden können.

#### *Dehydratisierung in organischer Reaktionsphase*

Der Einsatz von wasserfreien organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium für die Dehydratisierung von Fructose hat einen positiven Einfluss auf die HMF-Ausbeute und die Selektivität. Begründet ist dies mit der Unterdrückung von Abbau-, Kondensations- und Rehydrierungsreaktionen von HMF in einem wasserfreien System. Die Löslichkeit von Zuckern ist nicht in jedem organischen Lösungsmittel gegeben. Ausgenommen sind polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dimethylformamid (DMF), welche in den letzten 35 Jahren besonders intensiv untersucht wurden.

Erste Untersuchungen zum Einsatz von DMSO haben Nakamura und Morikawa<sup>[73]</sup> 1980 veröffentlicht. Sie erzielten bei 80 °C mit dem heterogenen Katalysator Diaion PK-216 eine HMF-Ausbeute von 90 %. Folgende Untersuchungen von Szmant und Chundury<sup>[74]</sup> zeigten in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur, der Katalysator- und Fructosekonzentration sehr gute Ergebnisse mit HMF-Ausbeuten von bis zu 99 %. Anschließende Untersuchungen zum Einsatz verschiedenster Katalysatorsysteme (Zeolite, Heteropolysäure, Ionenaustauscherharzen und basischen heterogenen Katalysatoren) und zu katalysatorfreien Systemen führten immer zu sehr guten HMF-Ausbeuten (> 90 %) <sup>[49, 52]</sup>. Der Einsatz von DMSO unter hohen Temperaturen ist jedoch kritisch. Bereits ab einer Temperatur von 100 °C wird durch Säuren oder Basen die Zersetzung von DMSO, welche explosiv verlaufen kann, katalysiert.

Auch Alkohole können als Reaktionsmedium für die Umsetzung von Kohlenhydraten zu HMF dienen. Avantium verwendet bei seiner YXY-Technologie Alkohole wie Methanol als Lösungsmittel, um Kohlenhydrate katalytisch zu Alkoxymethylfurfural (RMF) umzusetzen. Das so gebildete RMF kann anschließend oxidativ zu FDCA umgesetzt werden. In

Zusammenarbeit mit BASF ist eine Anlage zur Herstellung von FDCA mit einer Kapazität von bis zu 50.000 Jahrestonnen geplant.

Trotz sehr guter HMF-Ausbeuten und Selektivitäten ( $> 90\%$ ) unter der Verwendung von organischen Lösungsmitteln finden diese kaum industrielle Anwendung für die Herstellung von HMF. Begründet durch die hohen Siedepunkte der untersuchten organischen Lösungsmittel wie DMSO oder DMF, ist eine destillative Abtrennung und Wiedergewinnung schwierig. Das thermisch instabile HMF kann somit nur schwer isoliert werden. Bis jetzt wird kein überzeugendes Verfahren beschrieben, bei dem HMF aus organischen Lösungsmitteln über Extraktion oder andere Aufarbeitungsschritte erfolgreich isoliert werden kann.

#### *Dehydratisierung in Ionische Flüssigkeiten*

Ionische Flüssigkeiten (IL) sind organische Salze, welche typischerweise aus einem organischen und einem anorganischen Ion zusammengesetzt sind. Sie bieten einige Vorteile im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln. Neben ihrer niedrigen Schmelzpunkte und keinem Dampfdruck verfügen sie über sehr gute Lösungseigenschaften. Durch geschickte Kombination verschiedener Kationen und Anionen lassen sich die Eigenschaften der IL beeinflussen und auf spezielle Anwendungen anpassen<sup>[75-76]</sup>. In den letzten 10-15 Jahren ist das Interesse an IL zur Nutzung als Reaktionsmedium für die Dehydratisierung von Kohlenhydraten stark angestiegen.

Lansalot-Matras et al.<sup>[67]</sup> waren die ersten, die die säurekatalysierte Dehydratisierung von Fructose in IL untersuchten. Unter Verwendung von Amberlyst 15 als Katalysator gelang es ihnen, HMF-Ausbeuten zwischen 75 % und 87 % zu erreichen. Moreau et al.<sup>[77]</sup> zeigten, dass das brönstedsaure Methylimidazoliumchlorid [HmIm]Cl ein geeignetes Medium ist, um Fructose und Saccharose zu HMF umzusetzen. Bei einem Fructoseumsatz von 98 % können in dem System HMF-Ausbeuten von 92 % erreicht werden. Weitere zahlreiche Veröffentlichungen zeigen, dass durch geeignete Kombination der IL mit verschiedenen Katalysatoren und der Zugabe von Co-Lösungsmitteln wie DMSO sehr gute Ergebnisse für HMF-Ausbeuten (65-90 %) und Selektivitäten (70-90 %) in der Dehydratisierung von Kohlenhydraten erreicht werden können<sup>[78-81]</sup>.

Die hohen erzielten HMF-Ausbeuten lassen sich mit dem stabilisierenden Effekt der IL auf HMF erklären, wodurch die Rehydratisierung unterdrückt wird. Der Effekt der Stabilisierung macht es gleichzeitig sehr schwierig, HMF aus IL zu separieren<sup>[82]</sup>. Da IL keinen Dampfdruck aufweisen und HMF thermisch sehr instabil ist, ist die Extraktion die einzige Möglichkeit der HMF-Abtrennung. Hierfür ist jedoch eine sehr große Menge an Lösungsmitteln nötig und bis jetzt noch kein geeignetes System gefunden.

Bedingt durch die schwierige HMF-Abtrennung und die komplizierte Regenerierung der teuren IL, stellen diese bis jetzt kein optimales Lösungsmittelsystem für die Herstellung von HMF dar.

*Biphasische Reaktionssysteme*

Biphasische Reaktionssysteme, die aus einer wässrigen Reaktions- und einer organischen Extraktionsphase bestehen, führen in der säurekatalysierten Dehydratisierung von Kohlenhydraten zu besonders vielversprechenden Ergebnissen. Das unter wässrigen, sauren Bedingungen instabile HMF wird dabei in-situ in eine organische Phase extrahiert. Durch die Extraktion wird HMF stabilisiert und vor Rehydratisierung oder Polymerbildung geschützt. Um als gutes Extraktionssystem zu fungieren, sollte das organische Lösungsmittel einige Anforderungen erfüllen. Zunächst sollten das Lösungsmittel der Reaktionsphase und der Extraktionsphase nicht oder nur gering ineinander löslich sein, so dass es zur Bildung eines Zweiphasensystems kommt. Darüber hinaus sollte das Extraktionsmittel einen möglichst geringen Siedepunkt und eine hohe Affinität zu HMF aufweisen. Entscheidend ist weiterhin, dass ein möglichst großer Verteilungskoeffizient (K) für HMF im System Wasser/organisches Lösungsmittel gegeben ist. K beschreibt dabei das Verhältnis der Konzentration einer Substanz in der organischen Extraktionsphase zur Konzentration in der wässrigen Phase. Bei einem großen Verteilungskoeffizienten befindet sich der Hauptteil der zu extrahierenden Substanz in der organischen Phase. Somit ist gegeben, dass mit einer kleinen Menge Extraktionsmittel das gebildete HMF aus der wässrigen Phase entfernt werden kann.

Zweiphasensysteme werden seit über 60 Jahren in der Dehydratisierung von Kohlenhydraten eingesetzt. Eine der ersten Untersuchungen führte Peniston<sup>[53]</sup> in einem System bestehend aus wässriger Schwefelsäure (0,05 M) und n-Butanol als Extraktionsphase durch. Er setzte 2 Gew.-% Fructose ein und erhielt nach 8 min bei 170 °C eine HMF-Ausbeute von 68 %. Kuster und Van der Steen<sup>[54]</sup> führten einige Jahre später erste Untersuchungen mit dem noch heute sehr oft verwendeten Extraktionsmittel Methylisobutylketon (MIBK) durch. Mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,1 M) und einem Verhältnis von MIBK/Wasser von 7,5 gelang ihnen ein Fructoseumsatz von 94 % und eine HMF-Ausbeute von 69 % zu erreichen. Auf Grund des hohen Extraktionsmittelüberschusses war die resultierende HMF-Lösung sehr verdünnt. Ein vergleichbares System unter Verwendung von SPC-108 Harz als heterogenen Katalysator nutzten Rigal und Gaset<sup>[83]</sup> in den 1980er. Nach 7 h und einer Reaktionstemperatur von 78 °C lag die HMF-Ausbeute bei 74 %.

In neueren Untersuchungen zeigen Román-Leshkov et al.<sup>[42 a,b]</sup> den Einfluss durch Modifizierung der wässrigen und organischen Phase mit DMSO und n-Butanol. Sie verwenden zunächst HCl (0,25 M) als wässrige und MIBK als organische Phase. Unter Einsatz von 30 Gew.-% Fructoselösung und einer Reaktionstemperatur von 180 °C erzielen sie einen Umsatz von 75 % und eine HMF-Ausbeute von 55 %. Mit Zugabe von DMSO und n-Butanol lässt sich der Umsatz auf 89 % und die Ausbeute auf 76 % steigern. Hierbei wird allerdings nicht klar, ob tatsächlich eine 30 Gew.-% Fructoselösung vorgelegt wird oder ob es sich um eine kontinuierliche Zugabe einer 30 Gew.-% Lösung handelt. Darüber hinaus betrachten sie den Einfluss von anorganischen Salzen, zum einen auf die Verteilung von HMF im zweiphasigen System und zum anderen auf den Fructoseumsatz und die Ausbeute von HMF<sup>[84]</sup>. Für die Untersuchungen setzten sie verschiedene organische Lösungsmittel (primäre

und sekundäre Alkohole, Ketone und cyclische Ether) als potentielle Extraktionsmittel für HMF ein. Durch den Einsatz einer mit NaCl gesättigten Fructoselösung erzielen sie sowohl eine verbesserte Extraktion des gebildeten HMF als auch verbesserte Ergebnisse für die Selektivität. Unter Verwendung von 1-Butanol als Extraktionsmittel werden ohne die Zugabe von NaCl ein Umsatz von 93 %, eine Selektivität von 69 % und ein ermittelter Wert für K von 1,6 angegeben. Unter Verwendung einer mit NaCl gesättigten wässrigen Phase werden verbesserte Werte für die Selektivität von 80 % (Umsatz = 73 %) und den Verteilungskoeffizienten von 3,2 erreicht. Begründet ist die verbesserte Selektivität mit der verbesserten Extraktion von HMF, bedingt durch das zugefügte NaCl und dem daraus resultierenden Aussalzungseffekt (*Kap. 3.2.1.2.1*). Trotz der sehr guten Ergebnisse ist eine großtechnische Produktion schwierig. Die hohen Reaktionstemperaturen ( $>140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und die zugefügten Modifizierer für die wässrige Phase (DMSO oder PVP), welche auch immer in der organischen Phase wieder zu finden sind, machen es zu einem komplexen Verfahren. Neben hohem Energieaufwand sind schwierige Aufreinigungsschritte des gewonnenen HMF notwendig.

Bei geringerer Reaktionstemperatur ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) in einem System aus Wasser und Acetonitril führen Okano et al.<sup>[85]</sup> unter der Verwendung von sauren ionischen Flüssigkeiten (sIL) die Dehydratisierung von Fructose durch. Die sIL fungiert dabei sowohl als phaseninduzierendes Reagenz als auch als Katalysator. In Abhängigkeit der eingesetzten sIL konnten HMF-Ausbeuten bis 81 % erreicht werden. Auch hier zeigt sich jedoch, dass die Isolierung von HMF und vor allem die Aufarbeitung der sIL nicht einfach sind und noch optimiert werden müssen.

Román-Leshkov et al.<sup>[42]</sup> betrachten neben der homogenen Katalysatorsäure HCl auch den Einsatz von sauren Ionenaustauscherharzen als Katalysator für die Dehydratisierung von Fructose im zweiphasigen System. Dafür verwenden sie ein modifiziertes System mit wässriger Phase bestehen aus Wasser/DMSO und PVP und einer organischen Phase aus MIBK und 2-Butanol. Mit dem Einsatz einer 10 Gew.-% Fructoselösung gelingt ein Umsatz von 76 % und eine HMF-Ausbeute von 59 %.

Yi et al.<sup>[86]</sup> beschreiben sogar ein dreiphasiges System, in welchem sowohl die Umsetzung von Fructose zu HMF als auch die Weiterreaktion zu FDCA abläuft. Dabei dient eine wässrige oder eine Phase aus Tetraethylammoniumbromid (TEAB) als Reaktionsphase zur Herstellung von HMF. Das gebildete Produkt wird in eine MIBK-Phase extrahiert und anschließend erneut in einer Wasserphase oxidativ zu FDCA umgesetzt. FDCA wird dabei in einer Ausbeute von 78 % erhalten.

Grundsätzlich sind zweiphasige Systeme für die Durchführung der Dehydratisierung von Fructose sehr gut geeignet. Dafür gibt es bereits einige gute und vielversprechende Ansätze. Allerdings sind noch eine Vielzahl von Hindernissen zu überwinden und bestimmte Prozessschritte zu optimieren. Problematisch sind die bislang erzielten geringen Verteilungskoeffizienten von HMF in den oft verwendeten Systemen Wasser/MIBK oder

Wasser/Butanol. Die ineffektive Extraktion führt zum Verbleib von HMF in der wässrigen Phase, wodurch der Schutz vor Folgereaktionen und Zersetzung nicht ausreichend gegeben ist. Darüber hinaus werden die organischen Lösungsmittel im großen Überschuss eingesetzt, um möglichst viel HMF zu extrahieren. Das wiederum führt zu gering konzentrierten HMF-Lösungen. Durch den Einsatz von Additiven kommt es zu komplizierten Lösungsmittelgemischen, welche energie- und kostenintensive Aufarbeitungsschritte mit sich bringen.

Neueste Untersuchungen von Mohammad et al.<sup>[87-88]</sup> zeigen den Einfluss von verschiedenen Salzen auf den Verteilungskoeffizienten von HMF in den Systemen Wasser/MIBK und Wasser/1-Butanol. Der Zusatz von  $\text{LiSO}_4$  (2 mol/kg) im Modellsystem bei 25 °C und 1 bar führt unter der Verwendung von MIBK zu  $K_{\text{HMF}}$  von etwa 10 und mit 1-Butanol sogar zu  $K_{\text{HMF}} = 25$ . Die hohen Verteilungskoeffizienten für HMF wurden bis jetzt nur in diesen Modellsystemen erreicht. Bis jetzt ist noch keine Übertragung dieser Systeme für die Anwendung in der Dehydratisierung von Fructose zur Herstellung von HMF beschrieben.

#### 3.2.1.2.1 Aussalzungseffekt

Der Effekt der Aussalzung beschreibt den Vorgang, bei dem wasserlösliche Substanzen durch die Zugabe von Salz aus einer wässrigen Lösung ausgetrieben werden. Anwendung findet dieser Effekt vornehmlich in der Aufreinigung von Proteinen. Durch eine hohe Salzkonzentration können Proteine nicht mehr ausreichend solvatisiert werden. Daraus resultiert eine erhöhte Wechselwirkung zwischen den einzelnen Proteinmolekülen, so dass sie aggregieren und ausfallen<sup>[89]</sup>.

Franz Hofmeister untersuchte 1988 die proteinfällende Wirkung von Salzen. Er betrachtete dabei den Einfluss der verschiedenen Ionen und ordnete Anionen und Kationen nach ihrer Fällungswirkung (Hofmeister-Reihe)<sup>[89-90]</sup>.

Anionen:  $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{NO}_2^- > \text{SCN}^-$

Kationen:  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$

Je weiter links das Ion steht, desto besser ist seine Eigenschaft, als Fällungsmittel zu agieren. Durch ihren verstärkenden hydrophoben Effekt in wässriger Lösung wird die hydrophobe Wechselwirkung zwischen den Proteinen gefördert, was wiederum zur Ausfällung führt<sup>[89]</sup>.

In der Literatur beschriebene Untersuchungen zum Einfluss von verschiedenen Salzen auf den Aussalzungseffekt bestätigen die von Hofmeister aufgestellte Reihe der Anionen und Kationen. Anionen wie  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  haben auf Grund ihres Ionenradius einen größeren Einfluss auf die Aussalzung als zum Beispiel  $\text{Li}^+$ <sup>[84]</sup>. Tan und Aravinth beschreiben für die Extraktion von Essigsäure in einem Wasser/1-Butanol-System, dass KCl und NaCl einen vergleichbaren Effekt auf die Aussalzung und die resultierende Verteilung erzielen<sup>[91]</sup>. Ein

noch stärkerer Einfluss von zweiwertigen Anionen auf die Aussalzung und vor allem solche, die zweiwertig und asymmetrisch sind, wird in der Literatur ebenso beschrieben<sup>[92]</sup>.

Neben dem Aussalzen von Proteinen kann durch die Zugabe von Salzen auch eine Phasentrennung zwischen sonst mischbaren Flüssigkeiten induziert werden. Dabei kann aus organischen Lösungsmitteln, welche sonst vollständig mit Wasser mischbar sind, und Wasser ein zweiphasiges System resultieren<sup>[93]</sup>.

Darüber hinaus wird der Aussalzungseffekt eingesetzt, um den Verteilungskoeffizienten von HMF in biphasischen Systemen positiv zu beeinflussen. Mohammad et al.<sup>[87-88]</sup> zeigen, dass durch die Zugabe von  $\text{LiSO}_4$  in den Systemen Wasser/MIBK und Wasser/1-Butanol eine Steigerung von  $K_{\text{HMF}}$  möglich ist. Mit MIBK ist ein  $K_{\text{HMF}}$  von etwa 10 und mit 1-Butanol sogar ein  $K_{\text{HMF}} = 25$  zu erzielen.

In der Dehydratisierung von Fructose wird aus dem besseren Verteilungskoeffizienten für HMF eine höhere HMF-Ausbeute beschrieben<sup>[84, 94]</sup>. Román Leshkov und Dumesic<sup>[84]</sup> setzten hierfür verschiedene anorganische Salze in der Dehydratisierung von Fructose im zweiphasigen Reaktionssystem mit 1-Butanol als Extraktionsphase ein. Mit HCl als Katalysator und NaCl als Zusatz gelang ihnen, bei einem Fructoseumsatz von 87 %, eine Selektivität zu HMF von 82 % zu erzielen. Der Verteilungskoeffizient konnte durch den Einsatz von NaCl von 1,6 auf 3,2 gesteigert werden.

### 3.2.2 Aufarbeitung und Isolierung von HMF

Es gibt nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit der Übertragung der HMF-Synthese in den industriellen Maßstab beschäftigen. Noch weniger wird die Isolierung oder die Aufreinigung von HMF, was wiederum für eine großtechnische Produktion von großer Bedeutung ist, diskutiert. Es gibt einige wenige Beispiele, bei denen die Abtrennung von Nebenprodukten, Katalysator und Lösungsmittel sowie die HMF-Aufreinigung über Destillation, Chromatographie oder Kristallisation beschrieben werden. Für die Isolierung und Aufreinigung von HMF werden folgende Schritte dargestellt<sup>[39]</sup>:

1. Filtration zur Entfernung von unlöslichen Huminen
2. Neutralisation der Reaktionslösung
3. Isolation von HMF über Extraktion
4. Aufreinigung des gewonnenen HMF (Vakuumdestillation)

Die Abtrennung von unlöslichen Huminen kann unter der Verwendung von Druckfiltern schnell und relativ einfach durchgeführt werden<sup>[47]</sup>. Eine anschließende Neutralisation ist erforderlich, wenn homogene Katalysatorsäuren eingesetzt worden. Dabei wird der pH-Wert mit einer Base,  $\text{CaCO}_3$ <sup>[39, 47]</sup> oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ <sup>[95]</sup>, auf 5-6 eingestellt.

Für die anschließende Isolation von HMF kann ein Extraktionsschritt oder ein chromatografischer Aufarbeitungsschritt folgen. Zur Extraktion von HMF aus einer wässrigen Reaktionsphase wird im Labormaßstab häufig Ethylacetat als geeignet beschrieben. In zweiphasigen Reaktionssystemen mit einer wässrigen Reaktionsphase und einer organischen Extraktionsphase sind 1-Butanol und MIBK geeignete Lösungsmittel für eine in-situ-Extraktion. Román-Leshkov und Dumesic<sup>[84]</sup> führten hierzu intensive Untersuchungen zur Eignung verschiedener organischer Lösungsmittel als Extraktionsmittel für HMF und zum Einfluss von Salzen auf die Verteilungskoeffizienten durch. Hohe Siedepunkte der eingesetzten organischen Extraktionsmittel und ineffektive Extraktion von HMF machen deutlich, dass hier noch kein optimales System gefunden wurde. Weitere diskutierte Möglichkeiten der Isolation von HMF sind Chromatographie oder Adsorption. Südzucker<sup>[29]</sup> verwendet eine mit Calcium beladene Ionenaustauschersäule (Lewatit TSW 40), um HMF von nicht umgesetztem Zucker und Nebenprodukten zu trennen. Anschließend gelingt eine Auskristallisation bei Temperaturen unter 20 °C von HMF aus den mit HMF angereicherten Fraktionen. Vinke et al.<sup>[96]</sup> beschreiben die Adsorption von HMF mit Aktivkohle aus wässrigem Medium. Bei der Dehydratisierung von Fructose resultiert eine HMF-Ausbeute von 40 %, wovon etwa 90 % nach dem Waschen der Aktivkohle mit Methanol oder Ethanol gewonnen werden können. Vergleichbare Ergebnisse in der Dehydratisierung von Fructose mit in-situ-Extraktion unter Verwendung der Aktivkohle Norit® ROX 0.8 beschreibt Saliger<sup>[51]</sup>. Durch den Einsatz von Norit® ROX 0.8 in der Dehydratisierung von Fructose konnte durch die in-situ Adsorption des gebildeten HMF eine Selektivitätssteigerung von 27 % auf über 50 % erreicht werden.

Nach der erfolgreichen Isolation des gewonnen HMF folgt die Aufreinigung. Ein dabei verwendetes Verfahren zur Aufreinigung ist die Destillation unter reduziertem Druck. Dabei werden Temperaturen zwischen 110 °C und 190 °C und Drücke von 0,07 mbar bis 4,4 mbar angewendet<sup>[95, 97-99]</sup>. Problematisch sind die thermische Instabilität von HMF und die aus der Zersetzung resultierenden kohleartigen Materialien<sup>[97]</sup>. Alternativ ist eine Aufreinigung von HMF über Kristallisation möglich. Südzucker beschreibt eine Auskristallisation von HMF aus einer bernsteinfarbenen konzentrierten wässrigen HMF-Lösung bei Temperaturen unter 20 °C mit einer Reinheit von 90 %. Die erhaltenen Kristalle werden geschmolzen, filtriert und erneut kristallisiert, wodurch HMF mit einer Reinheit >99 % resultiert<sup>[29]</sup>. Stahlberg et al.<sup>[100]</sup> haben 2013 ein Verfahren patentiert, bei dem HMF aus Methyl-tert-butylether (MTBE) auskristallisiert wird. Unreines HMF wird dafür in MTBE gelöst und bei -30 °C auskristallisiert. Nach dem Filtrieren wird es mit 1-Pentan gewaschen. Die HMF-Ausbeute beträgt 90 % und die Reinheit > 99 % (HPLC).

Die geringe Anzahl an Untersuchungen und wenig vielversprechende Ergebnisse machen deutlich, wie kompliziert und aufwendig die Bereitstellung von kristallinem HMF ist.

### *Gewinnung von wässriger HMF-Lösung*

Um eine Isolation des gewonnenen HMF zu umgehen, ist die Herstellung einer wässrigen HMF-Lösung, welche zur Weiterreaktion eingesetzt werden kann, eine gute Alternative.

Lai et al.<sup>[101]</sup> beschreiben einen Weg, um aus Fructose gewonnenes HMF aufzureinigen und anschließend direkt oxidativ zu FDCA umzusetzen. Für die Dehydratisierung verwenden sie Fructose (500 mmol/L), welche bei 120°C für 3h in Isopropanol mit HCl (25 mmol/L) umgesetzt wird. Die erhaltene HMF-Ausbeute beträgt 84% und die anschließende Oxidation führt zu einer FDCA-Ausbeute von 83 % betrachtet über die Gesamtreaktion. Der interessante Schritt ist dabei die Generierung der wässrigen HMF-Lösung, von der ausgehend die Oxidation erfolgt. Hierfür wird die Reaktionslösung bestehend aus Isopropanol, HCl und Wasser (3 Vol.-%) und HMF (A = 84%) aufgearbeitet. Bei 90 mbar und 40°C wird Isopropanol und Wasser am Rotationsverdampfer unter Bildung eines braunen öligen Rückstandes abgezogen. Hierbei handelt es sich um dunkle Humine, welche in organischen Lösungsmitteln löslich und in Wasser unlöslich sind. Durch die Extraktion mit Wasser löst sich das im Rückstand enthaltene HMF und die Humine bleiben zurück. So wird eine gelbe klare wässrige HMF-Lösung generiert, in der sich 99% des in der Synthese hergestellten HMF befindet<sup>[102]</sup>.

### **3.2.3 Folgechemie von HMF**

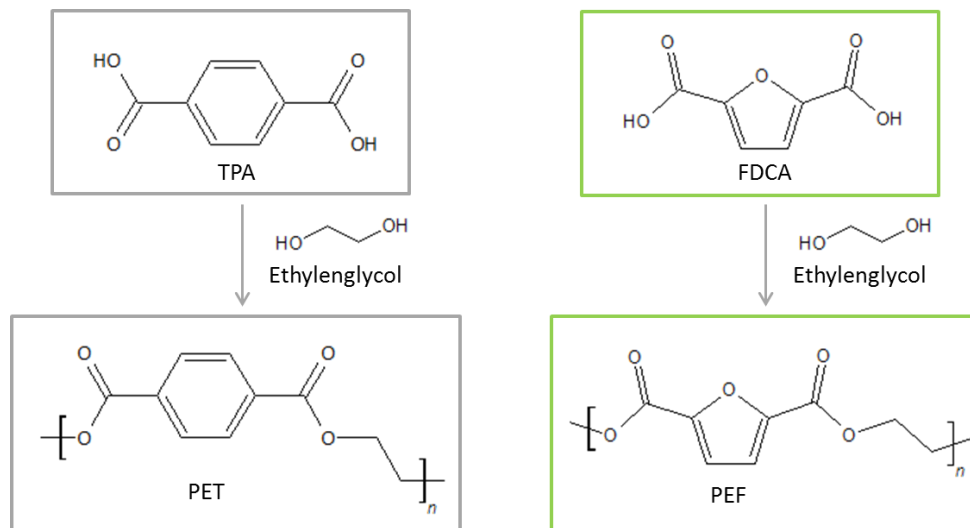
5-Hydroxymethylfurfural bildet auf Grund seiner funktionellen Gruppen und des heterocyclischen Rings ein geeignetes Basismolekül für die Herstellung von zahlreichen HMF-Derivaten (*Abbildung 4*). Die über Reduktions-, Oxidations- oder Derivationsreaktionen gebildeten Derivate dienen als vielversprechende Monomere und könnten sowohl in der Polymerchemie als auch als Kraftstoff Anwendung finden<sup>[13, 103-108]</sup>. Diese Multifunktionalität und die daraus resultierende Vielfältigkeit macht HMF zu einer wichtigen Basischemikalie für eine auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden chemischen Industrie.

In den letzten Jahren haben Biokraftstoffe, welche aus nachwachsenden Rohstoffen generiert werden, zunehmend an Bedeutung gewonnen. Ausgehend von Fructose können einige vielversprechende Kraftstoffe wie 2,5-Dimethylfuran (DMF) oder  $\gamma$ -Valerolacton (VL) über HMF als Intermediat hergestellt werden<sup>[108]</sup>. Auf Grund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften wird DMF als potentieller Bio-Kraftstoff diskutiert<sup>[107-112]</sup>. Die hohe Energiedichte von DMF ist mit 31,5 MJ/L etwa 40 % größer als von Ethanol (23 MJ/L) und vergleichbar mit der von Benzin (35 MJ/L). Neben der Energiedichte weist DMF mit 119 auch eine höhere Oktanzahl (RON) auf als Benzin (95,8) oder Ethanol (110). Darüber hinaus bietet es eine sehr geringe Wasserlöslichkeit, einen höheren Siedepunkt von 92-94 °C und eine geringe Flüchtigkeit. Damit bietet DMF eine gute Alternative im Vergleich zu Ethanol als Bio-Kraftstoff.

Eines der für die Industrie wichtigsten Oxidations-Derivate von HMF ist das Monomer 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA). Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit hat biobasierte



FDCA als möglicher Ersatz für die erdölbasierte Terephthalsäure (TPA) große Aufmerksamkeit erlangt.



**Abbildung 8** Strukturelle Ähnlichkeit von TPA (petrochemisch basiert) und FDCA (basiert auf nachwachsenden Rohstoffen) und die schematische Herstellung von PET und PEF.

Abbildung 8 zeigt die schematische Herstellung von Polyethylenterephthalat (PET) aus TPA, welches aus fossilen Rohstoffen gewonnen wird und die mögliche Herstellung von Polyethylenfuranoat (PEF) aus FDCA, welche aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann.

TPA findet in der Herstellung von Polyamiden, Polyestern und Polyurethanen Anwendung<sup>[27]</sup>. TPA kann mit Ethylenglykol (EG) zu dem Kunststoff PET umgesetzt werden, welcher mit einem Marktvolumen von etwa 50 Mio. t im Jahr hergestellt wird. Unter der Verwendung von FDCA und biobasiertem EG kann aus nachwachsenden Rohstoffen das Furan basierte Polymer PEF hergestellt werden. PEF weist vergleichbare thermische Stabilität zu PET auf<sup>[113]</sup>. Darüber hinaus hat es verbesserte Eigenschaften im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit und die Durchlässigkeit<sup>[114]</sup>. PEF lässt im Vergleich zu PET bis zu 11-mal weniger O<sub>2</sub>, 19-mal weniger CO<sub>2</sub> und nur halb so viel H<sub>2</sub>O durch und bietet somit entscheidende Vorteile, was die Haltbarkeit von mit PEF verpackten Lebensmitteln betrifft<sup>[115-116]</sup>.

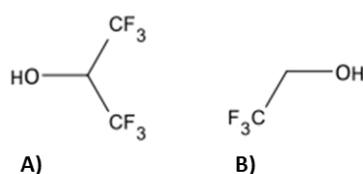
Eine Vielzahl von Veröffentlichungen beschreibt die katalytische Oxidation vom HMF zu FDCA. Hauptsächlich kommen Pt-, Ru- oder Au-basierte Katalysatoren zum Einsatz<sup>[105]</sup>. Dabei werden nahezu quantitative Ausbeuten an FDCA aus HMF erzielt. Es gibt bis jetzt nur einige wenige Veröffentlichungen, welche die direkte Umsetzung von aus Biomasse hergestelltem HMF zu FDCA oder sogar die Kombination von der säurekatalysierten Dehydratisierung und der Metall katalysierten Oxidation beschreiben<sup>[117-119]</sup>. Kröger et al.<sup>[117]</sup> untersuchten zwei verschiedene Ansätze, um ausgehend von Fructose FDCA über HMF mit anschließender in-situ-Oxidation herzustellen. Entscheidend ist dabei die Trennung der Reaktionsbedingungen für die Dehydratisierung und die der anschließenden Oxidation. Kröger verwendete dafür ein

zweiphasiges System, bei dem einerseits ein Membranreaktor zum Einsatz kommt und andererseits der Oxidationskatalysator verkapselt wird. Als zweiphasiges System wurde Wasser/MIBK verwendet. Unter dem Einsatz des Membranreaktors konnte eine FDCA-Ausbeute von 20 % und weiteren HMF-Oxidationsprodukten von 23 % bezogen auf die eingesetzte Fructose erzielt werden. Die Ergebnisse unter der Verwendung von siliconimmobilisierten PtBi/C-Katalysatoren waren mit einer FDCA-Ausbeute von 25 % und weiteren Oxidationsprodukten von 32 % noch besser.

Avantium<sup>[30]</sup> beschreibt ein Verfahren (YXY-Technologie), bei welchem Fructose in Methanol zwischen 150-200 °C an einem sauren Katalysator zunächst zu Methoxymethylfurfural umgesetzt, welches dann zu FDCA oxidiert und anschließend zu PEF polymerisiert wird. Ende 2011 hat Avantium eine Pilotanlage in den Niederlanden eröffnet, in welcher mit Hilfe der YXY-Technologie Kohlenhydrate in verschiedene biobasierte Produkte umgesetzt werden<sup>[120]</sup>. Avantium strebt weiterhin an, in naher Zukunft die erste vollständig biobasierte Getränkeflasche (PEF) herzustellen. Das im Oktober 2016 gebildete Gemeinschaftsunternehmen von Avantium und BASF (Synvina) hat es sich zum Ziel gesetzt, mit Hilfe der YXY-Technologie, FDCA und PEF im industriellen Maßstab herzustellen<sup>[31]</sup>.

### 3.3 Fluorierte Alkohole als Lösungsmittel

Fluorierte Alkohole finden durch ihre besonderen Eigenschaften Anwendung in einigen speziellen Bereichen. Sie werden als Lösungsmittel, Co-Lösungsmittel oder als Additive in der chemischen Synthese eingesetzt. Sie können Reaktionen, die über kationische Übergangszustände verlaufen, in ihrer Geschwindigkeit und Selektivität positiv beeinflussen<sup>[121]</sup>. Charakteristisch sind ihre hohe Ionisationskraft, ausgeprägte H-Brücken-Donorfähigkeit und die niedrige Nukleophilie. In der Literatur wird oft der Einsatz von fluorierten Alkoholen wie 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP) und Trifluorethanol (TFE) (*Abbildung 9*) beschrieben<sup>[122-123]</sup>.



**Abbildung 9** Strukturformel von 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP) (A) und Trifluorethanol (TFE) (B).

Durch die Fluoroalkylgruppe(n) weisen die fluorierten Alkohole besondere Lösungsmiteleeigenschaften gegenüber ihren nichtfluorierten Analoga auf. Die Siedepunkte der fluorierten Substanzen sind geringer und die Schmelzpunkte sind größer als von den nichtfluorierten Analoga. Der elektronenziehende Charakter der  $\text{CF}_3$ -Gruppen verleiht der Hydroxygruppe einen Säurecharakter und mit zunehmender Anzahl von Fluoratomen nimmt die Säurestärke zu<sup>[124]</sup>.

#### 3.3.1 Hexafluorisopropanol (HFIP)

HFIP bietet durch seine einzigartigen Eigenschaften ein breites Anwendungsspektrum und wird bis jetzt nur für einige Spezialanwendungen eingesetzt. Es kommt als Lösungsmittel, Co-Lösungsmittel oder als Additiv in der Synthesechemie zum Einsatz. Darüber hinaus zeigt es interessante Eigenschaften bei der Verwendung als Lösungsmittel in katalytischen Prozessen. HFIP ist ein polar protisches Lösungsmittel mit einem niedrigen Siedepunkte, einer hohen Ionisierungsenergie und einer geringen Nukleophilie. In *Tabelle 4* ist eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften von HFIP dargestellt.

**Tabelle 4** Übersicht physikalischer Eigenschaften von HFIP (Sdp = Siedepunkt, Smp = Schmelzpunkt, pks = Säurestärke und H-Brücke = Wasserstoffbrückenbindung)<sup>[123]</sup>.

	Sdp [°C]	Smp [°C]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	pks	Nukleophilie	H-Brücken Donor	H-Brücken Akzeptor
HFIP	59	-5	1,6	9,3	- 4,32	1,96	0

In Wasser reagiert HFIP als schwache Säure. Besonders ausgeprägt ist das Bestreben wie bei den meisten fluorierten Alkoholen, als starker Wasserstoffbrückenbindungsdonor (H-Brücken-Donor) zu agieren<sup>[123-125]</sup>. Wohingegen HFIP nicht die Fähigkeit hat als H-Brücken-Akzeptor zu wirken. Neben den in *Tabelle 4* dargestellten wichtigen physikalischen Eigenschaften von HFIP ist zu bedenken, dass Fluorkohlenwasserstoffe grundsätzlich zwar nicht die Ozonschicht schädigen, sie allerdings ein erhöhtes Global Warming Potential (GWP) aufweisen. Aus diesem Grund soll der Einsatz von Fluorkohlenwasserstoffen und demnach auch von HFIP grundsätzlich reduziert werden (EU517/2014). HFIP trägt mit einem GWP von etwa 200 deutlich stärker zum Treibhauseffekt bei als  $\text{CO}_2$ <sup>[126]</sup>. Aus diesem Grund muss eine Freisetzung von HFIP zum Beispiel durch einen abgeschlossenen Kreislaufprozess unbedingt unterbunden werden.

Sekundäre fluorierte Alkohole könne grundsätzlich über die Reduktion des entsprechenden fluorierten Ketons gewonnen werden. Für die Herstellung von HFIP wird Hexafluoraceton katalytisch ( $\text{Pt}/\text{H}_2$ ) oder chemisch ( $\text{LiAlH}_4$ ) reduziert. Bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  wird Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel verwendet und es kommt zur Bildung eines stabilen HFIP-THF Komplexes, bedingt durch die starke H-Brücken-Donor Eigenschaft von HFIP. Der so gebildete Komplex weist völlig andere Eigenschaften auf als die Einzelsubstanzen. So ist der Komplex nicht mischbar mit Wasser, wohingegen sowohl HFIP als auch THF vollständig mit Wasser mischbar sind. Darüber hinaus ist der stabile 1:1 Komplex destillierbar und hat einen Siedepunkt von 100 °C, der um über 30 °C höher ist als der der Einzelkomponenten<sup>[127-128]</sup>. Durch die Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kann der stabile Komplex leicht wieder aufgelöst und somit HFIP freigesetzt werden.

Neben HFIP-THF wird in der Literatur auch die Bildung von hochsiedenden HFIP-Komplexen mit primären, sekundären und tertiären C1 bis C4 Alkoholen beschrieben. Die HFIP-Alkohol-Komplexe haben ebenso höhere Siedepunkte als die Einzelkomponenten und können unverändert destilliert werden. Außerdem weisen sie veränderte Lösungsmiteileigenschaften für Polymere gegenüber den einzelnen Substanzen auf<sup>[129]</sup>. Berkessel et al.<sup>[130]</sup> führten Untersuchungen zur H-Brücken-Donor Eigenschaft durch und untersuchten dafür die Bildung von HFIP-Ether-Komplexen. Mit Hilfe von NMR-Messungen zeigen sie deutlich die Bildung der stabilen Komplexe über H-Brücken-Bindungen.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von HFIP ist seine Säurestärke. Bedingt durch die Fluoratome und den daraus resultierenden kumulativen induktiven Effekt nimmt die Säurestärke von sekundären und tertiären fluorierte Alkohole mit zunehmender Fluoratomanzahl zu (HFIP, pks = 9,3). Darüber hinaus wird HFIP als geeignetes Lösungsmittel für eine Vielzahl von Substanzen beschrieben. Durch seine hohe Neigung zur H-Brücken-Bildung mit basischen Substanzen weist es eine sehr gute Löslichkeit für Polymere auf. Zusätzlich werden organische Produkte, welche Amino-, Amid-, Ester-, Alkohol- oder Ketogruppen aufweisen, sehr gut gelöst.

HFIP und Wasser sind vollständig miteinander mischbar. In der Literatur sind jedoch einige Ergebnisse zu Untersuchungen vom Phasenverhalten von Wasser/HFIP-Gemischen veröffentlicht wurden. Takamuku et al.<sup>[131]</sup> untersuchen den Einfluss von Amiden auf das homogene System Wasser/HFIP. Sie zeigen, dass es durch die Zugabe von Amiden zu einer Entmischung kommt und sich eine wasserreiche (obere) Phase und eine HFIP-reiche (untere) Phase bildet. Sie erklären die Phasentrennung mit der Bildung von HFIP-Clustern um die hydrophoben Gruppen der zugegebenen Amide. Wasser wird aus der sich bildenden hydrophoben Region ausgetrieben und bildet die wasserreiche Phase. Zusätzlich werden die H-Brücken zwischen dem Amid und Wasser durch die sterische Hinderung der Amid Alkyl-Gruppen, die von HFIP solvatisiert sind, geschwächt. Dabei haben die Hydrophobie und die Konzentration des Amids einen entscheidenden Einfluss auf das Zweiphasensystem. Je hydrophober das Amid, desto besser die Phasentrennung. Allerdings werden beim Überschreiten einer gewissen Amidkonzentration verstärkt Wassermoleküle in die Amid-HFIP Cluster eingebaut und das System bleibt einphasig.

Ein weiterer Ansatz, den Takamuku et al.<sup>[132]</sup> untersuchen, ist die durch Wärme induzierte Phasentrennung von Wasser/HFIP Mischungen. Im reinen Wasser/HFIP System ist durch Erwärmung bis zum Siedepunkt von HFIP (Sdp. = 59 °C) keine Entmischung zu erzielen. In Anwesenheit von NaCl, KCl oder LiCl ist je nach Metallchlorid eine verbesserte Trennung unter Temperaturerhöhung zu beobachten. Untersucht haben sie den Temperaturbereich von -13 °C bis 60 °C und es zeigt sich ein verbessertes Trennverhalten in Anwesenheit von Metallchloriden in folgender Reihenfolge: NaCl > LiCl > KCl. Takamuku et al.<sup>[132]</sup> begründen die durch Wärme verbesserte Trennung einerseits durch die Hydratation der Alkalimetallionen, wofür die Wechselwirkung zwischen Wasser und HFIP geschwächt werden muss, was durch höhere Temperaturen begünstigt wird. Zum anderen wird die verbesserte Trennung mit der durch Wärmeeinfluss reduzierten Bildung von Wasser-Clustern um die Ionen erklärt.

Es hat sich gezeigt, dass HFIP als Stabilisator bei der Bildung von Coacervaten in wässrigen Tensidmischungen fungieren kann. Dabei werden ein anionisches und ein kationisches Tensid zusammengegeben und durch die Zugabe von Wasser und HFIP wird ein wässriges Zweiphasensystem gebildet. Dabei entsteht eine tensidarme wässrige Phase und eine tensidreiche Coacervatphase, in der sich der größte Anteil von HFIP befindet<sup>[133-134]</sup>. Das Zweiphasensystem wird bereits für einige Anwendungen als Extraktionssystem benutzt. Xiao et al.<sup>[134]</sup> haben die Extraktion von polaren organischen Substanzen wie Testosteron, Natriumbenzoat oder Tryptophan aus Wasser patentiert. Hierbei fungiert HFIP nicht als Extraktionsmittel, sondern dient als Stabilisator einer Coacervatphase in einem Wasser-Tensid-Gemisch. In dem daraus resultierenden zweiphasigen System wird der zu extrahierende Stoff aus der tensidarmen, wässrigen Phase in die tensidreiche Coacervatphase extrahiert. Chen et al.<sup>[133]</sup> untersuchten ein vergleichbares System für die Entfernung von Sulfonamiden aus Abwässern.

Khaledi<sup>[135]</sup> veröffentlicht 2015 seine Untersuchungen zur elektrophilen Substitution von Arenen und Ketoarenen unter der Verwendung von Wasser-HFIP Zweiphasensystemen. Dabei kommt es durch die Anwesenheit der organischen Reaktanden zur Bildung eines Zweiphasensystems, bei dem sich die organischen Substanzen in der HFIP reichen Phase befinden. Durch die Nutzung des zweiphasigen Systems können höhere Ausbeuten als in reinem HFIP erzielt werden. Die Verbesserung wird unter anderem mit der Extraktion von hydrophilen Nebenprodukten in die wässrige Phase begründet.

Der zunehmende Einsatz des Zweiphasensystems Wasser/HFIP zeigt, welches Potential in dem System für verschiedenste Anwendungen steckt. Neben den oben beschriebenen Einsatzmöglichkeiten und Untersuchungen zum System Wasser/HFIP sind einige weitere Anwendungen denkbar.

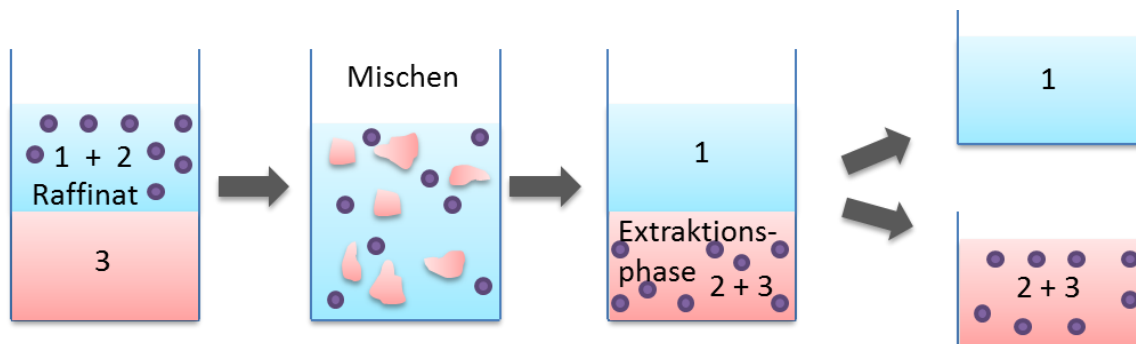
Auf Grund seiner Eigenschaften und der Möglichkeit organische Substanzen zu extrahieren, ist das System Wasser/HFIP voraussichtlich ein geeignetes Reaktionssystem für die Durchführung der Dehydratisierung von Fructose. Wasser/HFIP könnte alle Anforderungen an ein zweiphasiges Reaktionssystem erfüllen. Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind keinerlei Untersuchungen zur Durchführung der Dehydratisierung von Kohlenhydraten im System Wasser/HFIP veröffentlicht. Auch die Nutzung von HFIP als Extraktionsmittel für HMF aus Wasser ist noch nicht beschrieben.

### 3.4 Extraktion

Bei der Extraktion handelt es sich um ein physikalisches Trennverfahren, bei dem durch ein Extraktionsmittel eine Substanz aus einem festen oder flüssigen Stoffgemisch herausgelöst werden kann. Die Triebkraft ist dabei die unterschiedliche Löslichkeit der Substanz in den zwei konkurrierenden Phasen, welche nicht oder nur wenig miteinander mischbar sind<sup>[136]</sup>.

#### 3.4.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Stofftrennung mit Hilfe der Flüssig-Flüssig-Extraktion basiert auf der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen, welche eine Mischungslücke aufweisen müssen. Der Stoff geht dabei vom Ausgangsgemisch (Raffinat) in das Lösungsmittel (Extraktphase) über. Auf Grund von Dichteunterschieden der Phasen werden diese nach erfolgreichem Stoffübergang voneinander getrennt. Zur Gewinnung des Wertstoffes und zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels muss ein weiterer Trennprozess des Extraktes erfolgen<sup>[19, 137]</sup>.



**Abbildung 10** Flüssig-Flüssig-Extraktion: Beim Mischen von Raffinat (1+2) und Extraktionsmittel (3) geht der Stoff (2) in 3 über. Nach dem Absetzen resultieren zwei Phasen, welche voneinander getrennt werden können.

Entscheidend ist bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion das Phasengleichgewicht. Hierbei gilt im Idealfall für die Verteilung des Stoffes zwischen zwei nichtmischbaren Phasen bei niedrigen Konzentrationen das NERNSTsche Verteilungsgesetz. Bei konstanter Temperatur (thermisches Gleichgewicht), konstantem Druck (mechanisches Gleichgewicht) und bei einem konstantem chemischen Potential (chemisches Gleichgewicht) ist das thermodynamische Gleichgewicht in einem zweiphasigen System erreicht. In diesem Zustand ist das Verhältnis der Konzentrationen von Stoff A in der Extrakt- und der Raffinatphase konstant.

Ein wesentlicher Bestandteil der Extraktion ist die Dispersion der Raffinat- und der Extraktphase. Über den Grad der Dispersion zweier Phasen lässt sich die Einstellung des Gleichgewichts bei der Extraktion beeinflussen. Je höher der Dispersionsgrad ist, desto größer wird die spezifische Stoffaustauschfläche und desto schneller findet eine Extraktion statt. Eine sehr feine Dispersion ist hingegen nicht anzustreben, da hierbei sehr kleine

Tröpfchen gebildet werden, welche wiederum den Stofftransport verlangsamen. Neben dem verlangsamt Stofftransport benötigen hoch dispergierte Systeme länger, um sich zu entmischen.

Durch die Dispersion zweier nicht miteinander mischbarer Phasen wird die Phasengrenzfläche vergrößert, wodurch ein verbesserter Stoffaustausch zwischen den Phasen stattfinden kann. Durch Rühren oder Schütteln werden feinverteilte Tropfen gebildet, wodurch die Stoffaustauschfläche vergrößert wird. Die so entstandene Emulsion beinhaltet eine stationäre und eine in ihr fein verteilte Phase. Ohne den mechanischen Energieeintrag kommt es durch die hohe Grenzflächenenergie zur sofortigen Entmischung<sup>[138]</sup>.

Der Extraktionsprozess in einem dispergierten System basiert auf dem Stoffübergang am Einzeltropfen. Dieser wiederum wird vom Strömungsverhalten im Tropfen bestimmt. Beeinflusst wird das Strömungsverhältnis durch die Tropfenform und verschiedenen Stoffeigenschaften wie zum Beispiel der Viskosität oder dem Diffusionskoeffizienten. Die Tropfenform hingegen wird maßgeblich von der Tropfengröße beeinflusst. Sehr kleine Tropfen sind praktisch kugelförmig, verhalten sich wie starre Kugeln und sind somit für den Stofftransport ungünstig. Wird der Durchmesser größer, bleibt die Kugelform zunächst erhalten und es kommt zur inneren Zirkulation, was einen guten Stoffübergang mit sich bringt. Mit weiter zunehmendem Tropfendurchmesser wird dieser oval und die äußere Form beginnt zu schwingen. Diese Schwingbewegungen führen zu einem weiter verbesserten Stofftransport. Mit weiter zunehmendem Durchmesser verliert der Tropfen seine definierte Form und wird quaddelförmig und instabil, was einen Zerfall in kleine Tropfen zur Folge hat<sup>[139-140]</sup>.

Um eine Phasenseparation eines dispergierten Systems in einer Ruhephase zu ermöglichen, müssen sich die dispersen Flüssigkeitstropfen zu einer einheitlichen Phase zusammen finden. Diese Zusammenballung beschreibt die Koaleszenz<sup>[141]</sup>. Nähern sich zwei Tropfen einander an, bildet sich ein dünner Flüssigkeitsfilm des umgebenden Lösungsmittels zwischen ihnen. Durch die Bewegung der Tropfen muss die Flüssigkeit soweit verdrängt werden, dass die Filmdicke einen kritischen Wert erlangt. Jetzt ist ein Punkt erreicht, an dem sich Anziehungs- und Abstoßungskräfte gegenseitig aufheben. Es kommt zum Riss des Films und die Koaleszenz wird eingeleitet<sup>[142]</sup>. Durch das Zusammenwachsen der einzelnen Tröpfchen wird die Oberfläche reduziert, wodurch die Grenzfläche zwischen Lösungsmittel und Tropfen kleiner wird und die Grenzflächenenergie abnimmt und eine Phasenseparation resultiert<sup>[141]</sup>.

Die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz wird dabei von einer Vielzahl von Parametern, wie den Betriebs- und Stoffdaten und der chemische Zusammensetzung des Systems bestimmt. Dabei haben ionische Verunreinigungen und Basen eine hemmende und Säuren und bestimmte Elektrolyte eine begünstigende Wirkung auf die Koaleszenz<sup>[141]</sup>.



## 4 Experimentelles

Eine Liste mit allen verwendeten Geräten und Chemikalien befindet sich im Anhang.

### 4.1 Phasenverhalten Wasser/HFIP und Extraktion von HMF

Das hier verwendete HFIP wird ohne Aufarbeitung oder Trocknung für die Untersuchungen eingesetzt. Das für die Versuche verwendete Wasser ist deionisiert (Merck Milipore) und wird im Folgenden immer als Wasser bezeichnet.

#### 4.1.1 Untersuchung zur Phasentrennung und zur Entmischung

Für die Untersuchung zur Phasentrennung und Entmischung einer Wasser/HFIP/Elektrolyt-Mischung werden 5 mL Wasser und 5 mL HFIP bei Raumtemperatur in einem Mischzylinder zusammengegeben. Zu dem einphasigen System wird schrittweise (0,1 g) NaCl hinzugegeben. Nach dem vollständigen Lösen des Salzes wird jeweils das resultierende Volumen der oberen wasserreichen und der unteren HFIP-reichen Phase bestimmt. In *Tabelle 5* sind die verwendeten Salzkonzentrationen aufgelistet. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich immer auf das Volumen der eingesetzten wässrigen Phase (hier 5 mL).

**Tabelle 5** NaCl-Konzentrationen zur Indizierung einer Phasentrennung in einem Wasser/HFIP (1/1) Gemisch.

m(NaCl) [g]	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,5
c(NaCl) [g/L]	20	40	60	80	100	140	180	200	220	240	260	300

Für die Bestimmung des Wasseranteils in den jeweiligen Phasen wird nach der Salzzugabe und Trennung der Phasen Proben entnommen und mittels Karl-Fischer Titration der Wassergehalt bestimmt.

#### 4.1.2 Untersuchung zur Phasentrennung und zur Chloridverteilung

Für die Untersuchung zur Phasentrennung und zur Verteilung von Chlorid im System Wasser/HFIP/HCl werden zunächst bei Raumtemperatur 5 mL wässrige Phase, bestehend aus 6,5 M Salzsäure, mit 5 mL HFIP im Mischzylinder zusammengegeben. Die Phasen werden gut durchmischt und nach Trennung der beiden Phasen wird das Volumen der oberen wasserreichen und der unteren HFIP-reichen Phase bestimmt. Darüber hinaus werden Proben aus beiden Phasen entnommen und mittels Karl-Fischer-Titration wird der Wassergehalt bestimmt.

##### 4.1.2.1 Untersuchung zum Temperatureinfluss auf HFIP-Phase

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die wasserarme HFIP-Phase wird wie unter *Kap. 4.1.2* beschrieben ein größerer Ansatz (30 mL) Wasser/HFIP/HCl hergestellt.

Anschließend werden 15 mL der HFIP-Phase entnommen und in einem skalierten Reagenzglas mit Stopfen in einem Wasserbad langsam erwärmt. Bei folgenden Temperaturen werden die Volumina der sich bildenden Phasen bestimmt.

- $T = 25, 35, 45, 55, 60, 70$  und  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 4.1.2.2 Untersuchung zur Chloridverteilung

Für die Untersuchung der Chloridverteilung im System Wasser/HFIP/HCl unter Temperatureinfluss wird wie unter *Kap. 4.1.2* beschrieben ein Ansatz von 100 mL hergestellt. Die Mischung wird in einen temperierbaren Glasreaktor gegeben und unter Rühren langsam erwärmt. Zur Probeentnahme wird die Rührung gestoppt, so dass eine Phasenentmischung stattfinden kann und eine Probe (100 – 200  $\mu\text{L}$ ) aus der HFIP-Phase entnommen. Bei folgenden Temperaturen findet eine Probeentnahme statt.

- $T = 22, 30, 40, 50, 60, 70, 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Proben der HFIP-Phase werden mit Wasser (1:10.000) verdünnt und mittels Ionenchromatographie wird der Chloridgehalt bestimmt.

#### 4.1.3 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von HMF

Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von HMF im System Wasser/HFIP/NaCl wird eine HMF-Stammlösung (100 mmol/L) hergestellt und davon 10 mL mit 10 mL HFIP gemischt. Anschließend wird NaCl zu der Mischung gegeben und geschüttelt, bis das Salz vollständig gelöst ist und eine Phasentrennung eintritt. Aus den sich bildenden Phasen wird eine Probe entnommen (je etwa 150  $\mu\text{L}$ ) und diese mit Wasser 1:10 verdünnt und mittels HPLC analysiert. Folgende NaCl Konzentrationen werden eingesetzt.

- $c(\text{NaCl}) = 5, 25, 60, 100, 130, 150$  und  $200\text{ g/L}$

Die angegebenen NaCl-Konzentrationen beziehen sich hier immer auf das Volumen der eingesetzten wässrigen Phase (HMF-Lösung).

Für die Untersuchung des Temperatureinflusses auf den Verteilungskoeffizienten von HMF im System Wasser/HFIP/NaCl, werden 50 mL der HMF-Stammlösung (100 mmol/L) mit 50 mL HFIP und 4 g NaCl ( $c(\text{NaCl}) = 80\text{ g/L}$ ) gemischt, in einen temperierbaren Glasreaktor gegeben und unter Rühren langsam erwärmt. Zur Probeentnahme wird die Rührung gestoppt, so dass eine Phasenentmischung stattfinden kann und nach einer Minute sowohl aus der oberen als auch aus der unteren Phase eine Probe (100 – 200  $\mu\text{L}$ ) entnommen. Bei folgenden Temperaturen findet eine Probeentnahme statt.

- $T = 22, 45, 65, 87, 110, 140\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Proben werden mit Wasser (1:10) verdünnt und mittels HPLC analysiert.

#### 4.1.3.1 Untersuchung zum Verteilungskoeffizienten von HMF mit MIBK

Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von HMF im System Wasser/MIBK werden 5 mL einer HMF-Lösung (100 mmol/L) mit 5 mL MIBK in einem Mischzylinder zusammengegeben. Zur Untersuchung des Einflusses von NaCl auf den HMF-Verteilungskoeffizienten werden verschiedene Mengen NaCl zur Mischung gegeben. Nach der Phasentrennung erfolgt die Probeentnahme aus der wässrigen Phase. Zur Bestimmung der HMF-Konzentration werden die Proben mit Wasser (1:10) verdünnt und mittels HPLC analysiert. Folgende Konzentrationen von NaCl werden eingesetzt.

- $c(\text{NaCl}) = 0, 40, 80, 120 \text{ und } 180 \text{ g/L}$

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf den Verteilungskoeffizienten von HMF im System Wasser/MIBK/NaCl werden 5 mL HMF-Lösung (100 mmol/L) mit 5 mL MIBK und 0,4 g NaCl ( $c(\text{NaCl}) = 80 \text{ g/L}$ ) gemischt. Im Wasserbad wird die Mischung unter Rühren langsam erwärmt. Zur Entnahme einer Probe wird die Rührung gestoppt und nach der Phasentrennung eine Probe aus der wässrigen Phase entnommen. Zur Bestimmung der HMF-Konzentration werden die Proben mit Wasser (1:10) verdünnt und mittels HPLC analysiert. Bei folgenden Temperaturen findet jeweils eine Probeentnahme statt.

- $T = 22, 40, 60 \text{ und } 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 4.1.4 Untersuchung zur Variation der Volumenverhältnisse (Wasser/HFIP)

Für die Untersuchung zum Entmischungs- und Trennverhalten von Wasser/HFIP/HCl werden die wässrige Phase (HCl 6,5 M) und HFIP in verschiedenen Volumenverhältnissen (*Tabelle 6*) in einem Mischzylinder zusammen gegeben. Die Volumina der eingesetzten Phasen und der resultierenden Phasen werden bestimmt.

**Tabelle 6** Phasenvolumenverhältnis (R) und entsprechende eingesetzte Volumina der wässrigen Phase und HFIP.

R	V(wässrige Phase) [mL]	V(HFIP) [mL]
3	75	25
2	66,6	33,4
1	50	50
0,5	33,4	66,6
0,33	25	75

#### 4.1.5 Untersuchung zum Einfluss verschiedener Salze auf die Phasentrennung

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Salze auf die Phasentrennung von Wasser/HFIP werden neben NaCl weitere Salze eingesetzt. Hierfür werden 5 mL einer HMF-Lösung (100 mmol/L) mit 5 mL HFIP gemischt und mit 6 mmol des entsprechenden Salzes (*Tabelle 7*) versetzt. Nach vollständigem Lösen und der Entmischung der Phasen wird aus beiden Phasen eine Probe entnommen. Die resultierenden Phasenvolumina werden bestimmt und die Proben mit Wasser verdünnt (1:10). Zur Bestimmung der HMF-Konzentration werden die Proben mittels HPLC analysiert.

**Tabelle 7** Eingesetztes Salz und entsprechende Masse im System Wasser/HFIP/HMF zur Untersuchung der resultierenden Phasentrennung und Extraktion von HMF.

Salz	m [g]	c [g/L]
LiCl	0,25	50
NaCl	0,35	70
KCl	0,45	90
AlCl <sub>3</sub>	0,8	160
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,78	156
NaHSO <sub>4</sub>	0,72	144
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,05	210
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,3	460

#### 4.1.6 Untersuchung zum Verteilungskoeffizienten weiterer Substanzen

Die Verteilungskoeffizienten von Fructose, Glucose und Saccharose als mögliche Edukte und von Lävulinsäure und Ameisensäure als denkbare Nebenprodukte werden bestimmt. Zur Ermittlung der Verteilungskoeffizienten werden 10 mL Substanzlösung ( $c = 100$  mmol/L) mit 10 mL HFIP und 1,8 g NaCl (180 g/L) gemischt. Nach der Phasentrennung werden Proben aus der wässrigen und der HFIP-Phase entnommen. Zur Bestimmung der Konzentration werden die Proben mit Wasser (1:10) verdünnt und mittels HPLC analysiert. Anhand der ermittelten Substanzkonzentrationen in beiden Phasen wird der Verteilungskoeffizienten ermittelt.

#### 4.1.7 Untersuchung zu weiteren fluorierten Extraktionsmittel als Alternative zu HFIP

Neben HFIP werden hier Nonafluor-tert-butylalkohol (NFBA), Trifluorethanol (TFE), Perfluorpropanol (Pfprop), Heptafluorbutanol (Hfb), Hexafluorbutanol (Hexfb), Octafluopentanol (OFP) und Pentafluorphenol (PFP) als alternative Extraktionsmittel für HMF untersucht. Zur Ermittlung der Verteilungskoeffizienten werden 10 mL einer HMF-Lösung (100 mmol/L) mit 10 mL Extraktionsmittel gemischt. Bei spontaner Phasentrennung erfolgt die Probenentnahme aus der wässrigen Phase ohne weitere Zusätze. Kommt es zu

keiner spontanen Phasentrennung werden 1,8 g NaCl (180 g/L) hinzugegeben und anschließend eine Probe aus der wässrigen Phase entnommen. Zur Bestimmung der HMF-Konzentration werden die Proben mit Wasser (1:10) verdünnt und mittels HPLC analysiert.

## 4.2 Homogen katalysierte Dehydratisierung von Kohlenhydraten

Standardmäßig wird die homogen katalysierte Dehydratisierung von Fructose in dem in *Kapitel 4.2.1* beschriebenen doppelwandigem Glasreaktor durchgeführt. Das eingesetzte Gesamtvolumen beträgt hierbei 100 mL. Zunächst wird der entsprechende Anteil von Wasser, HFIP und Katalysatorsäure (Gesamtvolumen = 98 mL) im Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmt. Für die Zugabe der nötigen Fructosemenge wird eine hochkonzentrierte Stammlösung hergestellt, welche unter Rühren über das Probenahmesystem zur Reaktionslösung gegeben wird. Das Probenahmesystem wird nach der Fructosezugabe mit der Reaktionslösung gespült und mit Hilfe einer leeren Spritze in den Reaktor entleert. Mit der Fructosezugabe wird der Startzeitpunkt der Reaktion definiert. Die angegebenen Fructoseanfangskonzentrationen beziehen sich hier immer auf das Volumen der eingesetzten wässrigen Phase, bestehend aus Wasser und der Katalysatorsäure. Über den Verlauf der Reaktion werden Proben (jeweils etwa 300 µL) aus dem durchmischten Reaktionssystem entnommen. Dafür wird eine Hamilton Glasspritze (1000 µL) verwendet, welche vor den Probenahmen dreimal mit der Reaktionslösung gespült wird. In der Spritze entmischt sich die entnommene Probe und es bilden sich die Reaktions- (obere) und Extraktionsphase (untere), welche nach kurzer Zeit getrennt in ein kleines Reaktionsgefäß gegeben werden. Nach der Verdünnung mit Wasser (1:10) werden die Proben mittels HPLC analysiert. Die Reaktion wird nach 300 min abgebrochen. Mit Hilfe eines Kryostaten wird die Reaktionslösung schnell auf Raumtemperatur runtergekühlt. Die Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen in einen Messzylinder (100 mL) gegeben und das Volumen der einzelnen Phasen bestimmt.

Es werden Standardreaktionsbedingungen (*Tabelle 8*) definiert, nach welchen die homogen katalysierte Dehydratisierung durchgeführt wird, soweit es nicht anders beschrieben ist.

**Tabelle 8** Standardreaktionsbedingungen für die homogen katalysierte Dehydratisierung von Fructose.

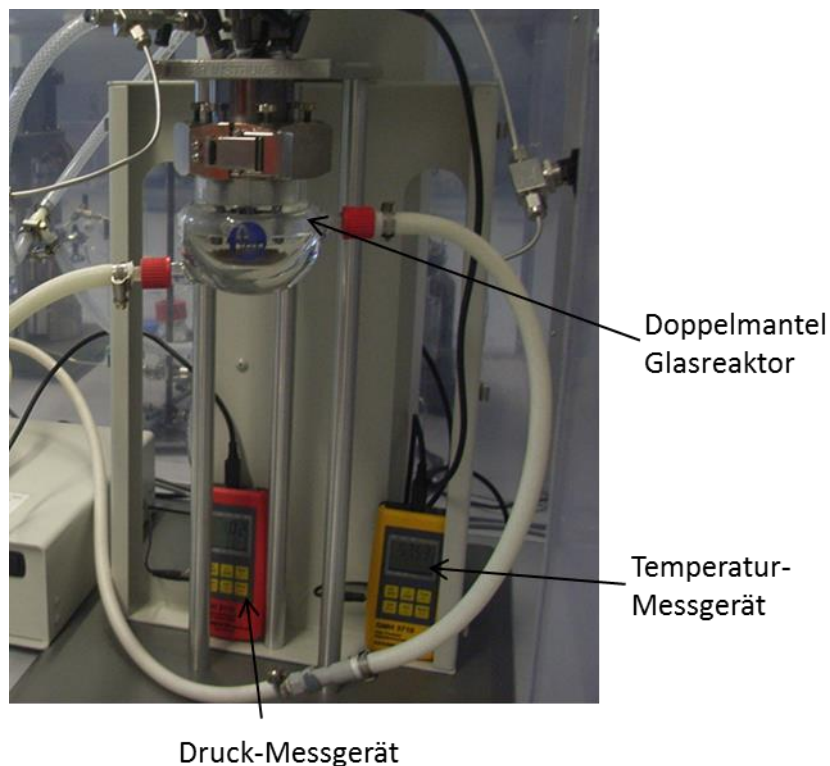
Parameter	
Fuctoseanfangskonzentration (eingesetzte wässrige Phase)	100 mmol/L
Fructosestammlösung	2,5 mol/L
Salzsäurekonzentration (eingesetzte wässrige Phase)	6,5 mol/L
Eingesetztes Gesamtvolumen der wässrigen Phase	50 mL
Volumen HFIP	50 mL
Temperatur	56 °C

Der Standardversuch zur Dehydratisierung wird wie folgt durchgeführt:

In den Reaktionszylinder werden 21 mL Wasser, 50 mL HFIP und 27 mL HCl (37 %) vorgelegt. Der Reaktor wird möglichst schnell verschlossen, die Lösung gut durchmischt und auf 56 °C temperiert. Zum Start der Reaktion werden 2 mL einer Fructosestammlösung ( $c = 2,5 \text{ mol/L}$ ) über eine Spritze zur Lösung gegeben.

#### 4.2.1 Reaktorsystem

Die Dehydratisierung von Fructose, Glucose und Saccharose werden in einem Doppelmantel Glasdruckreaktor der Firma Parr Instruments (Serie 5100) durchgeführt (*Bild 1*). Der Reaktor ist bis zu einer Temperatur von 225 °C und einem Druck von 10 bar einsetzbar. Das Reaktorvolumen beträgt 160 mL und das üblicherweise eingesetzte Reaktionsvolumen ist 100 mL.



**Bild 1** Foto des Doppelmantel Glasreaktors zur Durchführung der Dehydratisierung von Kohlenhydraten.

Das Probenahmesystem besteht aus einem Minihahn, an den eine Kanüle angebracht werden kann (Verschraubungen und Minihahn aus PTFE, Bola und einem Probenahmeschlauch aus PTFE), welches die Zugabe von Katalysatorsäure oder Eduktlösung zur temperierten Reaktionslösung ermöglicht. Darüber hinaus ist es korrosionsstabil und lässt somit das Arbeiten unter relativ harschen Bedingungen (hohe Temperatur und starke Säure) zu.

Für die Temperierung der Reaktionslösung wird ein Thermostat (Lauda, ECO E 20), mit Wasser als Temperierflüssigkeit verwendet, wodurch die maximal einzustellende Reaktionstemperatur auf 87°C im Reaktor limitiert ist. Zur Bestimmung der Reaktionstemperatur ist ein Thermofühler (Pt100 und Messgerät GMH 3750, Greisinger) in einer Thermohülse im Reaktorkopf integriert und die Kontrolle des Reaktionsdrucks erfolgt über eine digitale Druckmessung (GMH 3161, Greisinger). Zur Durchmischung der Reaktionsphasen wird standardmäßig ein Propellerrührer mit Magnetantrieb, welcher über einen Controller (4848, Parr Instruments) von 0-1000 U/min geregelt werden kann, verwendet. Alle im Reaktor verbauten Bestandteile aus Edelstahl (Reaktorkopf, Rührwelle, Propeller, Probenahmerohr und Thermohülse) wurden von der Firma Tantaline zum Schutz vor Korrosion mit Tantal beschichtet.

#### 4.2.2 Variation der Versuchsparameter

Für die Untersuchung zur Variation der Versuchsparameter in der homogen katalysierten Dehydratisierung von Fructose werden, so lange nicht anders beschrieben, die Standardreaktionsbedingungen (*Kap. 4.2*) gewählt. Die in den folgenden Versuchen entnommenen Proben werden immer mit Wasser verdünnt (1:10) und mittels HPLC analysiert.

##### 4.2.2.1 Vergleichsversuch mit und ohne HFIP

Um den Einfluss von HFIP und die damit verbundene Extraktion von HMF zu untersuchen, wird ein Vergleichsversuch mit und ohne HFIP durchgeführt.

Für die Durchführung ohne HFIP wurde ebenfalls ein Gesamtreaktionsvolumen von 100 mL eingesetzt.

##### 4.2.2.2 Untersuchung verschiedener homogener Katalysatorsäuren

Zur Untersuchung verschiedener homogener Katalysatorsäuren in der Dehydratisierung von Fructose werden diese unter den Standardreaktionsbedingungen mit und ohne HFIP eingesetzt. Die Konzentrationsangaben in *Tabelle 9* beziehen sich auf die eingesetzte wässrige Phase.

**Tabelle 9** Verwendete Säuren und von den Standardreaktionsbedingungen abweichende Parameter für die Dehydratisierung von Fructose in wässriger Lösung mit und ohne HFIP.

Katalysatorsäure	T [°C]	c(Katalysator) [mol/L]	Sonstiges
HCl	56	6,5	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56	6,5	-
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	56	6,5	-
HCOOH (AS)	56	6,5	180 g/L NaCl
(COOH) <sub>2</sub> (Oxalsäure)	90	0,9	Löslichkeitsgrenze von Oxalsäure erreicht

Der Einsatz von HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> verläuft unter den gleichen Bedingungen. Bei der Verwendung von Ameisensäure findet keine spontane Phasentrennung statt, hier ist die Zugabe eines Elektrolyten (NaCl) nötig, um eine Phasentrennung zu induzieren. Wird Oxalsäure als Katalysatorsäure eingesetzt, müssen auf Grund der geringeren Löslichkeit die Versuchsparameter angepasst werden. Die Katalysatorkonzentration ist deutlich geringer, woraus folgt, dass eine höhere Reaktionstemperatur gewählt wird.

#### 4.2.2.3 Untersuchung zum Temperatureinfluss

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Dehydratisierung von Fructose wird die Reaktionstemperatur variiert. Die Reaktion wird unter folgenden Temperaturen durchgeführt.

- T = 56, 60, 65, 69 und 74 °C

#### 4.2.2.4 Untersuchung zum Salzeinfluss

Zur Untersuchung des Salzeinflusses werden die Standardreaktionsbedingungen für die Dehydratisierung von Fructose gewählt und zusätzlich wird NaCl in verschiedenen Konzentrationen zur Reaktionslösung hinzugefügt. Die in *Tabelle 10* angegebenen Konzentrationen beziehen sich immer auf die eingesetzte wässrige Phase.



**Tabelle 10** Eingesetzte NaCl-Menge für die Untersuchung zum Einfluss der Elektrolytmenge auf die Dehydratisierung von Fructose.

	<b>c(NaCl)</b> <b>[g/L]</b>	<b>m(NaCl)</b> <b>[g]</b>	<b>c(HCl)</b> <b>[mol/L]</b>
1.	0	0	6,5
2.	10	0,5	6,5
3.	40	2	6,5
4.	80	4	6,5

#### 4.2.2.5 Untersuchung zum Einfluss der Rührgeschwindigkeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Rührgeschwindigkeit und damit der Durchmischung des Systems auf die Dehydratisierung von Fructose wird die Reaktion bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten durchgeführt. Es werden folgende Rührgeschwindigkeiten untersucht.

- $U = 54, 144, 300, 450, 550$  und  $650$  U/min

#### 4.2.2.6 Untersuchung zum Phasenvolumenverhältnis

Das standardmäßig verwendete Phasenvolumenverhältnis ( $R = V_{\text{wässrige Phase}}/V_{\text{HFIP}}$ ) in der Dehydratisierung von Fructose ist hier 1. Dabei wird die wässrige Reaktionsphase inklusive Edukt, Katalysatorsäure und gegebenenfalls Elektrolyt im gleichen Volumenverhältnis mit HFIP gemischt. Zur Untersuchung des Einflusses des Phasenverhältnisses auf die Dehydratisierung von Fructose wird hier das Verhältnis von wässriger Phase zu HFIP variiert. Zur Verkürzung der Reaktionszeiten wird hier eine höhere Reaktionstemperatur gewählt. Bei Voruntersuchungen hat sich gezeigt, dass  $T = 74$  °C eine geeignete Reaktionstemperatur darstellt. Folgende Phasenvolumenverhältnisse (Kap. 4.6.3) werden für die Untersuchung gewählt.

- $R = 3; 2; 1; 0,5$  und  $0,33$

#### 4.2.2.7 Untersuchung zum Temperatureinfluss mit $R = 0,33$

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Dehydratisierung von Fructose zu HMF im System wässrige Phase/HFIP mit einem eingesetzten Phasenverhältnis von 0,33 wird die Reaktionstemperatur variiert. Die Reaktion wird unter folgenden Temperaturen durchgeführt.

- $T = 65, 69, 74$  und  $78$  °C

#### 4.2.2.8 Untersuchung zur Fructoseanfangskonzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der Fructoseanfangskonzentration in der Dehydratisierung von Fructose zu HMF im System wässrige Phase/HFIP mit einem Phasenverhältnis von 0,33 wird diese hier variiert. Es werden folgende Fructosekonzentrationen eingesetzt.

- $c_0(\text{Fructose}) = 100, 500 \text{ und } 1000 \text{ mmol/L}$

#### 4.2.2.9 Fed-Batch

Zur Durchführung der Dehydratisierung von Fructose zu HMF mit der Fed-Batch-Methode werden die in

*Tabelle 11* dargestellten Reaktionsparameter gewählt.

**Tabelle 11** Reaktionsparameter für die Durchführung der Dehydratisierung von Fructose mit der Fed-Batch-Methode.

Parameter	
Fuctosekonzentration	500 mmol/L
Salzsäurekonzentration	6,5 mol/L
Phasenvolumenverhältnis	0,33 ( $V_{\text{wässrige Phase}}/V_{\text{HFIP}}$ )
Temperatur	74 °C
Reaktionszeit	60 min

In dem Zylinder des Reaktors werden 11,5 mL Wasser, 13,5 mL HCl (37%) und 75 mL HFIP vorgelegt und temperiert. Nachdem die HCl/HFIP Mischung auf 74 °C temperiert ist, werden zum Reaktionsstart 0,45 g Fructose mit Hilfe einer Spritze in den Reaktor gespült. Es folgen vier weitere Zugaben (je 0,45 g Fructose) in Abständen von 10 Minuten, so dass am Ende der Reaktion die eingesetzte Fructosemenge einer Konzentration von 500 mmol/L entspricht. Die Probenahme erfolgt immer unmittelbar vor und nach der Fructosezugabe.

#### 4.2.3 Dehydratisierung von Saccharose als Alternative zu Fructose

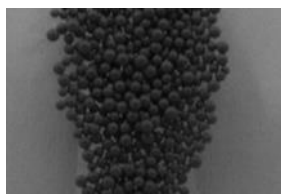
Für die Durchführung der Dehydratisierung von Saccharose werden die für die Dehydratisierung von Fructose definierten Standardbedingungen (*Kap. 4.2.2*) gewählt. Es werden 100 mmol/L Saccharose eingesetzt, was durch die säurekatalysierte Hydrolyse wiederum zu einer Fructoseausgangskonzentration von 100 mmol/L führt. Die Reaktionszeit beträgt 300 min.

#### 4.2.4 Nonafluor-tert-butylalkohol (NFBA) als alternatives Extraktionsmittel

Für die Durchführung der Dehydratisierung von Fructose unter der Verwendung von NFBA als Extraktionsmittel werden die in *Kapitel 4.2.2* definierten Standardreaktionsbedingungen gewählt. NFBA wird ebenfalls mit der wässrigen Reaktionsphase im Volumenverhältnis von  $R = 1$  eingesetzt. Hierbei ist eine abweichende Probenbehandlung zu beachten, welche in *Kapitel 4.5.1.1* näher beschrieben ist.

#### 4.3 Heterogen katalysierte Dehydratisierung von Fructose

Für die heterogen katalysierte Dehydratisierung von Fructose wird der Ionentauscher Amberlyst 15 (*Bild 2*) verwendet. Es handelt sich dabei um einen sauren Kationenaustauscher, bestehend aus einer Matrix aus Styrol und Divinylbenzol mit Sulfonsäuregruppen als funktionelle Gruppen. Amberlyst 15 hat eine makroporöse Struktur mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 28,8 nm und einer BET-Oberfläche von etwa  $42,5 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[143]</sup>. Bei Temperaturen über  $120^\circ\text{C}$  ist der Amberlyst 15 nicht mehr thermisch stabil und verliert über den Verlust von Sulfonsäuregruppen seine Aktivität<sup>[70]</sup>.



**Bild 2** Foto des sauren Ionentauscherharzes Amberlyst 15.

Der hier verwendete Amberlyst 15 ist von der Firma Fluka, hat ein Porenvolumen von  $0,4 \text{ mL/g}$ , ein Porendurchmesser von  $30 \text{ nm}$ , eine Größe von 20-50 mesh und eine Beladung von  $4,7 \text{ mmol}_{\text{H}^+}/\text{g}$ . Soweit nicht anders beschrieben, wird Amberlyst 15 als heterogener Katalysator für die folgenden Versuche ohne weitere Vorbehandlung für die Dehydratisierung von Fructose eingesetzt.

Das gewählte Reaktorsystem für die Untersuchungen zur heterogen katalysierten Dehydratisierung von Fructose ist üblicherweise das Standardreaktorsystem (*Kap. 4.2.1*). Auf Grund von Lieferverzögerungen und Reparaturarbeiten musste zwischenzeitlich ein weiteres Reaktorsystem verwendet werden. Hierbei handelt es sich ebenfalls um einen Doppelmantel Glasdruckreaktor von Parr Instruments (Serie 5102). Der Reaktor ist bis zu einer Temperatur von  $225^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $10 \text{ bar}$  einsetzbar. Das Reaktorvolumen beträgt  $300 \text{ mL}$  und das hier üblicherweise eingesetzte Reaktionsvolumen liegt bei  $150 \text{ mL}$ . Der Reaktorkopf ist mit Bohrungen versehen, über welche eine Temperatur- und Druckmessung im System erfolgen kann. Zur Bestimmung der Reaktionstemperatur ist ein Thermofühler (Pt100 und Messgerät GMH 3750, Greisinger) in einer Thermohülse im Reaktorkopf integriert und die Kontrolle des Reaktionsdrucks erfolgt über eine digitale Druckmessung (GMH 3161, Greisinger). Zur Steuerung der Rührgeschwindigkeit dient ein Controller (4842, Parr

Instruments). Die Temperatur der Reaktionslösung wird mit Hilfe eines Thermostats der Firma Huber (polystat cc1) eingestellt. Dieses Reaktorsystem wurde für die Untersuchung zum Einsatz von Amberlyst 15 im System Wasser/HFIP/NaCl (Kap. 4.3.1) verwendet. Alle folgenden Untersuchungen werden im Standardreaktorsystem durchgeführt.

#### 4.3.1 Untersuchung zum Einsatz von Amberlyst 15 im System Wasser/HFIP/NaCl

Für die Untersuchung zur heterogen katalysierten Dehydratisierung von Fructose mit Amberlyst 15 im System Wasser/HFIP/NaCl werden zunächst 75 mL einer Fructoselösung (100 mmol/L, 18 g/L) inklusive 13,5 g NaCl (180 g/L) mit 75 mL HFIP gemischt und in den Glaszylinder des Reaktors gegeben. Anschließend werden 1,35 g (18 g/L) Amberlyst 15 hinzugegeben und der Reaktor verschlossen. Unter Rühren wird die Reaktionslösung auf 100 °C Reaktionstemperatur erwärmt. Die Probenahme erfolgt aus der durchmischten Reaktionslösung. Nach dem Trennen der beiden Phasen werden die Proben mit Wasser verdünnt (1:10) und mittels HPLC analysiert. Nach 180 min Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen.

##### 4.3.1.1 Untersuchung zum Wiedereinsatz des Katalysators

Zur Untersuchung eines möglichen Wiedereinsatzes des Katalysators in der Dehydratisierung von Fructose im zweiphasigen Reaktionssystem Wasser/HFIP/NaCl wird der Amberlyst 15 erneut eingesetzt. Dafür wird der trockene Katalysator aus Kapitel 4.3.1 ohne gespült zu werden in der gleichen Reaktion ein zweites Mal eingesetzt. Nach 180 min Reaktionszeit wird eine Probe aus dem durchmischten System entnommen. Nach dem Trennen der beiden Phasen werden die Proben mit Wasser verdünnt (1:10) und mittels HPLC analysiert.

#### 4.3.2 Untersuchung zum Einsatz von Amberlyst 15 einphasigen im System Wasser/HFIP

Für die Untersuchungen zur heterogen katalysierten Dehydratisierung von Fructose im einphasigen System Wasser/HFIP wird der Standardreaktor verwendet und folgende Standardreaktionsbedingungen definiert.

**Tabelle 12** Standardreaktionsbedingungen für die heterogen katalysierte Dehydratisierung von Fructose im einphasigen Reaktionssystem.

Parameter	
Fructosekonzentration	100 mmol/L, 18 g/L
Katalysator	Amberlyst 15
Katalysatorkonzentration	18 g/L
Reaktionssystem	Wasser/HFIP (10 Vol.-% Wasser)
Reaktionstemperatur	87 °C

Für die standardmäßige Versuchsdurchführung der Dehydratisierung von Fructose im System Wasser/HFIP mit 10 Vol.-% Wasser werden 1,8 g (18 g/L) Fructose in einem 100 mL Meßkolben vorgelegt. Anschließend werden 10 mL Wasser hinzugegeben und nach vollständigem Lösen der Fructose mit HFIP auf 100 mL aufgefüllt. Anschließend wird die Mischung in den Glaszylinder des Reaktors gegeben und 1,8 g (18 g/L) Amberlyst 15 zugefügt. Der Reaktor wird verschlossen und unter Rühren auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Es erfolgt eine Probenahme (je Probe etwa 150 µL) über die Reaktionszeit. Die Proben werden mit Wasser (1:10) verdünnt und mittels HPLC analysiert.

#### 4.3.2.1 Untersuchung zum Wasseranteil in HFIP

Zur Untersuchung des Wasseranteileinflusses auf die Dehydratisierung von Fructose im Reaktionssystem Wasser/HFIP wird ein Screening im kleinen Maßstab durchgeführt. Es werden jeweils 10 mL der Reaktionslösung mit verschiedenem Wasseranteil (0 - 100 Vol.-%) in ein kleines Reaktionsgefäß gegeben. In der Reaktionslösung sind 0,18 g Fructose in dem jeweiligen Wasser/HFIP Gemisch gelöst. Es werden 0,18 g Amberlyst 15 hinzugegeben und das Reaktionsgefäß fest verschlossen. Mit Hilfe eines temperierten Ölbads wird die Reaktionslösung unter Rühren auf 100 °C erwärmt. Nach 180 min wird die gesamte Lösung in einem Eisbad auf Raumtemperatur runtergekühlt und eine Probe entnommen. Die Proben werden mit Wasser (1:10) verdünnt und mittels HPLC analysiert. Es werden folgende Wasseranteile in HFIP untersucht.

- $V(\text{H}_2\text{O in HFIP}) = 0, 1, 5, 10, 35, 50, 70 \text{ und } 100 \text{ Vol.-%}$

Zur weiteren Optimierung des einphasigen Reaktionssystem Wasser/HFIP für die Durchführung der heterogen katalysierten Dehydratisierung von Fructose wird ein kleinerer Bereich von 2,5 – 15 Vol.-% Wasser in HFIP detaillierter betrachtet. Es werden die Standardreaktionsbedingungen (Kap. 4.3.2) gewählt und folgende Wasseranteile in HFIP untersucht.

- $V(\text{H}_2\text{O in HFIP}) = 2,5; 12,5 \text{ und } 15 \text{ Vol.-%}$

#### 4.3.2.2 Untersuchung zur Fructoseanfangskonzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der Fructoseanfangskonzentration in der heterogen katalysierten Dehydratisierung von Fructose zu HMF im System Wasser/HFIP mit 10 Vol.-% Wasser wird diese hier variiert. Die Reaktion findet unter den Standardreaktionsbedingungen statt und es werden folgende Fructosekonzentrationen eingesetzt.

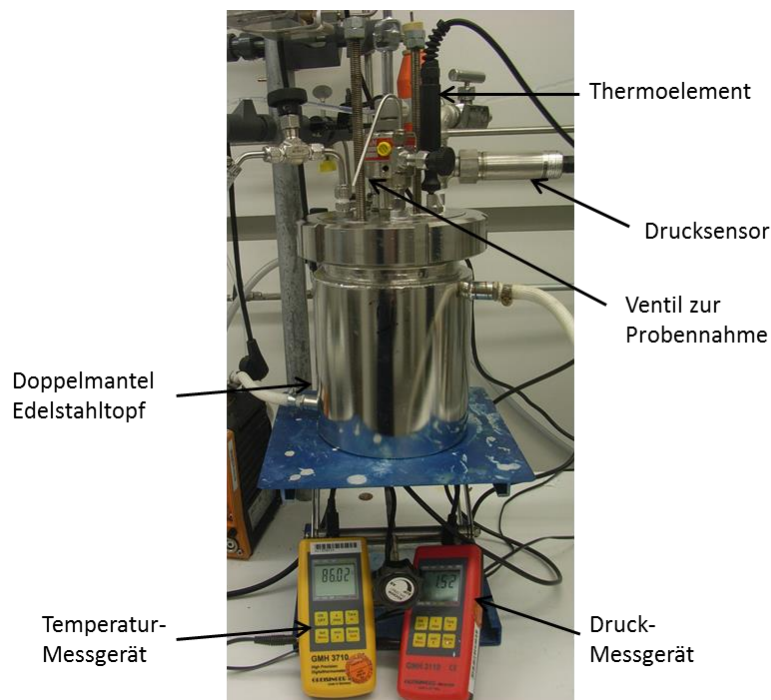
- $c_0(\text{Fructose}) = 100, 500 \text{ und } 1000 \text{ mmol/L}$

#### 4.3.2.3 Untersuchung zum Wiedereinsatz des Katalysators

Zur Untersuchung des Wiedereinsatzes des Katalysators Amberlyst 15 im einphasigen Reaktionssystem Wasser/HFIP wird dieser über sechs Zyklen eingesetzt. Die Versuche werden unter den Standardreaktionsbedingungen durchgeführt. Abweichend ist die Behandlung des Katalysators. Um gleiche Bedingungen zu schaffen, wird der Amberlyst 15 vor seinem ersten Einsatz für zwei Stunden in Wasser/HFIP mit 10 Vol.-% Wasser gelagert und anschließend nass eingesetzt. Nach jedem Einsatz wird er mit etwa 10 mL HFIP gewaschen und bis zum nächsten Einsatz in Wasser/HFIP mit 10 Vol.-% Wasser gelagert.

#### 4.3.2.4 Untersuchung zur Übertragbarkeit in den größeren Maßstab

Für die Untersuchung zur Übertragbarkeit der mit Amberlyst 15 katalysierten Dehydratisierung von Fructose aus dem 100 mL Maßstab in den 1 L Maßstab wird ein doppelwandiger Edelstahlreaktor (*Bild 3*) eingesetzt.



**Bild 3** Foto des Edelstahlreaktors zur Durchführung der mit Amberlyst 15 katalysierten Dehydratisierung von Fructose.

Der Doppelwandreaktor besteht aus einem Edelstahltopf mit einem Volumen von 1,7 L, welcher über zwei Anschlüsse mit einem Thermostaten verbunden ist. Im Deckel befinden sich verschiedene Bohrungen. In der Mitte ist eine Durchführung der Rührkupplung für einen Rührer (Impeller) im Reaktor. Der während der Reaktion entstehende Überdruck kann an einem Digitaldruckmessgerät (GMH 3161, Greisinger), welches mit einem Drucksensor verbunden ist, abgelesen werden. Durch den Überdruck während der Reaktion, ist eine Probenahme über ein Ventil mit Probenahmerohr möglich. Mit Hilfe eines Thermoelements,

kann die Reaktionstemperatur über ein digitales Temperaturmessgerät (GMH 3750, Greisinger) abgelesen werden.

Für die Durchführung der Reaktion werden 18 g Fructose in einen 1 L Messkolben gegeben und 100 mL Wasser hinzugefügt. Nach dem vollständigen Lösen wird mit HFIP auf 1 L aufgefüllt. Die Lösung wird gut durchmischt und in den Reaktor gegeben. Nachdem 18 g Amberlyst 15, hinzugefügt sind, wird der Reaktor verschlossen und die Reaktionslösung auf 87 °C erwärmt. Es erfolgt eine Probenahme (je Probe etwa 500 µL) über die Reaktionszeit. Vor den jeweiligen Probenahmen wird das Rohr mit Reaktionslösung (1 mL) gespült. Die Proben werden mit Wasser (1:10) verdünnt und mittels HPLC analysiert.

## 4.5 Analytik

### 4.5.1 HPLC

Zur quantitativen Bestimmung der Konzentrationen der Edukte und Produkte der säurekatalysierten Dehydratisierung von Zuckern wird die High Pressure Liquid Chromatographie (HPLC) verwendet. Dabei ist es möglich, Fructose, Glucose, Ameisensäure, Lävulinsäure und HMF gleichzeitig zu quantifizieren.

Vor der Probeninjektion werden die zu vermessenden Proben aus der wässrigen und aus der HFIP-Phase 1:10 mit Wasser verdünnt. Dabei werden 900 µl Reinstwasser im Vial vorgelegt und 100 µl der entsprechenden Probe direkt in das Wasser gegeben. Das verwendete HPLC System besteht aus einem Autosampler (SIL-10A, Shimadzu), einem Säulenofen (CTO-10A, Shimadzu), einer Pumpe (LC-20AT, Shimadzu), einem Brechungsindex-Detektor (RI-Detektor, RI-71, Shodex) und einem Ultraviolett-Detektor (UV-Detektor, SPD-10A, 210 nm, Shimadzu). Zur Trennung der in der Probe enthaltenen Substanzen wird eine analytische Säule der Firma Bio-Rad (Aminex HPX-87H) mit einer Länge von 300 mm und einem Durchmesser von 7,8 mm verwendet. Als mobile Phase wird Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 mmol/L) eingesetzt. Die weiteren Messparameter sind eine Flussrate von 0,7 mL/min und eine Säulentemperatur von 60 °C. Bei der Vermessung von saccharosehaltigen Proben wurde das gleiche System unter Verwendung einer abweichenden Messmethode benutzt. Hierbei waren eine Flussrate von 0,4 mL/min und eine Säulentemperatur von 20 °C notwendig, um eine Hydrolyse von Saccharose zu Fructose und Glucose unter den analytischen Bedingungen zu vermeiden. Die Messungen sowie die quantitative Auswertungen der Proben erfolgen mit der Software LabSolution (Shimadzu). Zur Ermittlung der Konzentrationen der Substanzen in den Proben wurden zunächst Kalibriergeraden (4 - 5 Punkte) der einzelnen Substanzen erstellt. Bei jeder Messung werden Standardlösungen bekannter Konzentration mitgemessen. Zur Auswertung wurden für alle untersuchten Verbindungen die Chromatogramme des RI-Detektors herangezogen. Die einzige Ausnahme bildet HMF, welches in sehr kleinen Konzentrationsbereichen (0 – 1 mmol/L) über das entsprechende UV Chromatogramm, ab Konzentrationen von 1 mmol/L allerdings auch über das Chromatogramm des RI-Detektors, bestimmt wurde. Die Retentionszeiten ( $t_R$ ) der vermessenen Substanzen sind in *Tabelle 13* dargestellt.



**Tabelle 13** Retentionszeiten ( $t_R$ ) der Edukte und Produkte in der Dehydratisierung von Fructose, Glucose bzw. Saccharose (RI-Detektor, HPX-87H Säule, mobile Phase ( $H_2SO_4$ , 5 mmol/L), 0,7 mL/min (bzw. 0,4 mL/min<sup>\*</sup>) und 60 °C (bzw. 20 °C<sup>\*</sup>)).

Substanz	$t_R$ [min]
Saccharose <sup>*</sup>	6
Glucose	7,8
Fructose	8,4
Ameisensäure (AS)	12
Lävulinsäure (LS)	13,6
HFIP	16
HMF	25,8

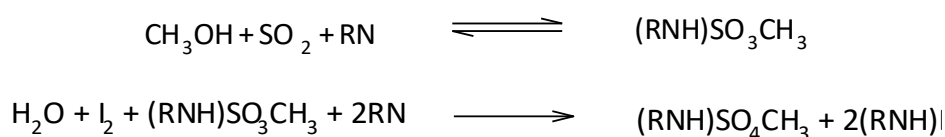
Die dargestellten Retentionszeiten der Substanzen ( $t_R$ ) verdeutlichen, dass eine gute Separation der einzelnen Substanzpeaks gegeben ist. Es lässt sich eine genaue Zuordnung der Substanzen zu den entsprechenden Peaks machen, wodurch eine qualitative und ebenso eine quantitative Auswertung möglich sind.

#### 4.5.1.1 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung für die Vermessung der wässrigen Reaktionsphase und der HFIP-Phase erfolgt wie oben beschrieben (Kap. 4.5.1). Eine abweichende Probenvorbereitung ist bei der Verwendung von anderen organischen Lösungsmitteln (z.B. NFBA), welche nicht in Wasser löslich sind, nötig. Hierbei wird das entnommene Probenvolumen (100  $\mu$ L) mit etwa 1 mL Wasser in ein kleines Becherglas (5 mL) gegeben und das Lösungsmittel auf einer Heizplatte unter Rühren vorsichtig abgedampft. Anschließend wird der wässrige Rückstand in einen 1 mL Messkolben überführt und mit Wasser aufgefüllt, was einer Verdünnung der Probe von 1:10 entspricht.

#### 4.5.2 Wassergehalt nach Karl Fischer

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in den Proben der wasserreichen und der HFIP-reichen Phase, wird die Titration nach Karl Fischer angewendet. Diese Methode wurde 1935 von Karl Fischer entwickelt und ist dafür geeignet, kleinste Wassermengen in Hydraten, Komplexen, Mischphasen oder organischen Lösungsmitteln zu bestimmen. Die Titration beruht dabei darauf, dass Iod nur in Anwesenheit von Wasser mit Schwefeldioxid reagiert<sup>[136]</sup>. Die Stöchiometrie der Gesamtreaktion ist im Folgenden dargestellt.



Das im Lösungsmittel enthaltene Schwefeldioxid bildet mit Methanol einen Ester. Das Anion der methylschwefeligen Säure stellt dann die reaktive Komponente dar, welche bei der Wassertitration durch Iod zu Methylsulfat oxidiert wird<sup>[144]</sup>. Die Oxidation erfolgt solange, wie sich Wasser in dem System befindet. Die dabei entstehende Iodwasserstoffsäure wird durch die Base (RN) neutralisiert. Das Erreichen des Titrationsendpunktes wird durch einen auftretenden Überschuss an Iod und einem damit verbundenen sprunghaften Anstieg des Elektrodenstroms und Depolarisation der Elektrode erzielt.

Zur quantitativen Wasserbestimmung wird in der vorliegenden Arbeit ein Titrierstand TMKF der Firma Schott verwendet. Dieser setzt sich aus einem Titrator (TitroLine *alpha plus*), einem Titrationsgefäß (TZ 1770) und einer Doppelplatinelektrode (TZ 1106) zusammen. Bei dem hier verwendeten System handelt es sich um ein Karl-Fischer-Zweikomponenten-System, welches aus einem Solvent (Karl-Fischer-Roti®hydroquant S, Roth) und eine Titrand (Karl-Fischer-Roti®hydroquant T2, Roth) besteht. Der Titrand beinhaltet dabei eine methanolische Lösung mit Iod, wohingegen das Solvent aus SO<sub>2</sub>, einer Base (RN, zur Neutralisierung der entstehenden Säure) und Methanol besteht. Der Endpunkt ist neben dem veränderten Elektrodenstroms zusätzlich am Auftreten der braunen Farbe des Iods zu erkennen. Für die Titration werden etwa 15 mL des wasserfreien Solvents in dem Titrationsgefäß vorgelegt. Da das Karl-Fischer-Reagenz sehr hygroskopisch ist, wird vor jeder Messreihe mit Hilfe eines Wasserstandards (Karl-Fischer-Roti®hydroquant Wasserstandard 10.0, 10 mg H<sub>2</sub>O/g, Roth) der Titer bestimmt und im System gespeichert. Die Software berechnet den Titer nach folgender Formel (*Formel 1*):

$$Tit = \frac{E_w \times F_1 \times F_2}{(mL - B) \times F_3}$$

**Formel 1** Formel für die Titerbestimmung ( $E_w$  = Einwaage [g],  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  = Umrechnungsfaktoren, mL = Verbrauch KF-Reagenz und B = Blindwert).

Eine definierte Menge der zu quantifizierenden Probe wird in die Titrationszelle zu dem vorgelegten Solvent gegeben und mit dem Titranden bis zum Endpunkt titriert. Der Wassergehalt wird vom System nach folgender Gleichung berechnet.

$$WG [\%] = \frac{(mL - B) \times Tit \times F_1 \times F_2}{E_w}$$

**Formel 2** Formel zur Bestimmung des Wassergehaltes (mL = Verbrauch KF-Reagenz, B = Blindwert, Tit = Titer,  $F_1$  und  $F_2$  = Umrechnungsfaktoren und  $E_w$  = Einwaage [g]).

Von jeder Probe wird eine dreifache Wasserbestimmung durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

### 4.5.3 Ionenchromatographie

Die Chloridkonzentration in den Proben aus der Reaktions- und Extraktionsphase wird mittels Ionenchromatographie (IC) ermittelt.

Das in dieser Arbeit verwendete Anionen-IC-System (ICS-1000) der Firma Dionex besteht aus einem Autosampler (AS 40, Dionex), einer analytischen Trennsäule (Ion Pac, AS 11-HC, 4 x 250 mm, Dionex) und einem Leitfähigkeitsdetektor (conductivity detector, DS6). Der Eluent ist NaOH (25 mM), es wird bei Raumtemperatur, mit einem Fluss von 1 mL/min und 25 min Messzeit gemessen. Vor der Vermessung werden die Proben aus der HFIP-Phase 1:10.000 mit Reinstwasser verdünnt. Zur Quantitativen Auswertung wird die Software Chromeleon 6.6 verwendet. Hierbei wird wie bei der HPLC-Analytik eine Kalibrierung von Chloridlösungen bekannter Konzentration herangezogen.

## 4.6 Auswertung

Zur Berechnung des Fructose-Umsatzes, der HMF-Ausbeute und der Selektivität werden die über HPLC-Analyse ermittelten Konzentrationen der jeweiligen Substanzen herangezogen. Das gleiche gilt für die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten in den untersuchten zweiphasigen Systemen.

### 4.6.1 Berechnung von Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Der Umsatz (U) des Eduktes (E) (Fructose, Glucose oder Saccharose) wird aus dem Konzentrationsverhältnis der bereits umgesetzten Substanz zur Anfangskonzentration (E0) berechnet.

$$U_{(E)}[\%] = \frac{c_{(E0)} - c_{(E)}}{c_{(E0)}} \times 100$$

**Formel 3** Formel zur Berechnung des Umsatzes

In der vorliegenden Arbeit ist der Umsatz des Eduktes in den Diagrammen fast ausschließlich als Abnahme der Eduktkonzentration dargestellt. Die Abnahme gibt dabei das Verhältnis von der Konzentration zum Zeitpunkt ( $c_t$ ) zu der Anfangskonzentration ( $c_0$ ) an.

Die Ausbeute (A) des Produktes (P) wird aus dem Konzentrationsverhältnis des Produktes zum Zeitpunkt t zur Anfangskonzentration des Eduktes (E0) berechnet.

$$A_{(P)}[\%] = \frac{c_{(P,t)}}{c_{(E0)}} \times 100$$

**Formel 4** Formel zur Berechnung der Ausbeute

Mit Hilfe von *Formel 4* wird die Ausbeute von HMF, Lävulinsäure und Ameisensäure berechnet.

Die Selektivität des Produktes (P) wird als Verhältnis der Ausbeute (A) des Produktes (P) zum Umsatz (U) des Eduktes (E) angegeben.

$$S_{(P)} [\%] = \frac{A_{(P)} [\%] \times 100}{U_{(E)} [\%]}$$

**Formel 5** Formel zur Berechnung der Selektivität

#### 4.6.2 Berechnung des Verteilungskoeffizienten

Der Verteilungskoeffizient (K) gibt an in welchem Verhältnis sich eine Substanz (X) in einem zweiphasigen System zwischen den beiden Phasen verteilt. Er ergibt sich aus dem Verhältnis der Konzentration von X in der organischen Phase zu der Konzentration von X in der wässrigen Phase.

$$K_{(X)} = \frac{[X]_{organisch}}{[X]_{wässrig}}$$

**Formel 6** Formel zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten

Der Verteilungskoeffizient ist dabei ein wichtiges Maß bei Extraktionsverfahren, da er angibt, wie gut ein Extraktionsmittel eine bestimmte Substanz extrahieren kann. Je größer  $K_{(X)}$  ist, desto besser ist die Extraktion.

#### 4.6.3 Berechnung des Phasenvolumenverhältnis

Die in dieser Arbeit untersuchten zweiphasigen Systeme bestehen aus Wasser, einem organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls einem Elektrolyten, durch welchen eine Phasentrennung induziert wird. In Abhängigkeit der eingesetzten Phasenvolumina von Wasser, dem organischen Lösungsmittel und der zugegebenen Elektrolytmenge resultieren verschieden stark entmischte zweiphasige Systeme. Den Grad der Entmischung bzw. das Verhältnis der Volumina der resultierenden wässrigen und organischen Phase wird durch das Phasenvolumenverhältnis (R) angegeben.

$$R = \frac{V(\text{wässrige Phase})}{V(\text{organische Phase})}$$

**Formel 7** Formel zur Berechnung des Phasenvolumenverhältnisses

Bei einem zweiphasigen System mit gleichem eingesetztem Volumen der wässrigen und der organischen Phase ist das Phasenvolumenverhältnis bei vollständiger Entmischung demnach

$R_{\text{res}} = 1$ . Ist die resultierende wässrige Phase größer als die organische Phase, wird  $R_{\text{res}} > 1$  und bei resultierender größeren organischen Phase als wässriger Phase, wird  $R_{\text{res}} < 1$  sein.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Phasenverhalten Wasser/HFIP und Extraktion von HMF

Das Phasenverhalten von Wasser und HFIP ist bereits unter bestimmten Einflüssen wie Zusätzen und Temperatur untersucht wurden und in der Literatur beschrieben. HFIP und Wasser sind bei Raumtemperatur vollständig miteinander mischbar. Durch den Zusatz von HFIP zu einer kationischen wässrigen Tensid-Lösung kann durch die Bildung von Coacervaten ein flüssig-flüssig Zweiphasensystem stabilisiert werden. Dabei werden eine wässrige Phase und eine Coacervatphase, aus den Tensiden und HFIP, welche durch das zugefügte HFIP stabilisiert wird generiert<sup>[145]</sup>. Darüber hinaus ist bereits beschrieben, dass auch durch die Zugabe von Amiden aus einem einphasigen HFIP-Wasser-System ein Zweiphasensystem generiert werden kann. Das dabei resultierende System besteht aus einer wasserreichen und einer HFIP-reichen Phase<sup>[131]</sup>. Der gleiche Effekt kann durch die Zugabe von Alkalichloriden beobachtet werden. Takamuku et al.<sup>[132]</sup> zeigten zusätzlich, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Trenneigenschaften von HFIP und Wasser unter Verwendung von Alkalimetallsalzen hat. Durch die Bildung eines zweiphasigen Systems mit der Zugabe von NaCl oder HCl (Katalysatorsäure) könnte Wasser/HFIP ein interessantes System für die Extraktion von HMF bilden. In der Literatur wird kein System beschrieben, in dem HFIP als alleiniges Extraktionsmittel für polare organische Substanzen eingesetzt wird.

Für die Herstellung von HMF wurden bereits verschiedene Reaktionssysteme und Bedingungen in der Literatur diskutiert (*Kap. 3.2.1*). Besonders vielversprechend ist die Verwendung von Zweiphasensystemen, bei denen Kohlenhydrate in einer wässrigen Reaktionsphase säurekatalytisch zu HMF umgesetzt werden und das gebildete HMF in-situ in eine organische Phase extrahiert wird. Das Produkt wird somit vor unerwünschten Nebenreaktionen geschützt und stabilisiert. Typischerweise werden für die Extraktion von HMF Lösungsmittel wie Methylisobutylketon (MIBK), Butanol (BuOH) oder Lösungsmittelgemische eingesetzt. Hohe Siedepunkte und geringe Verteilungskoeffizienten machen die bis jetzt untersuchten zweiphasigen Systeme unwirtschaftlich (*Kap. 3.2.1.2*). Damit ein zweiphasiges System effizient genutzt werden kann, sollte das gewählte Extraktionsmittel einen hohen Verteilungskoeffizienten für das Produkt (HMF), eine gute Phasentrennung und einen möglichst geringen Siedepunkt aufweisen. Darüber hinaus sollte das Edukt und im besten Fall auch mögliche Nebenprodukte nicht extrahiert werden und somit in der wässrigen Reaktionsphase verbleiben.

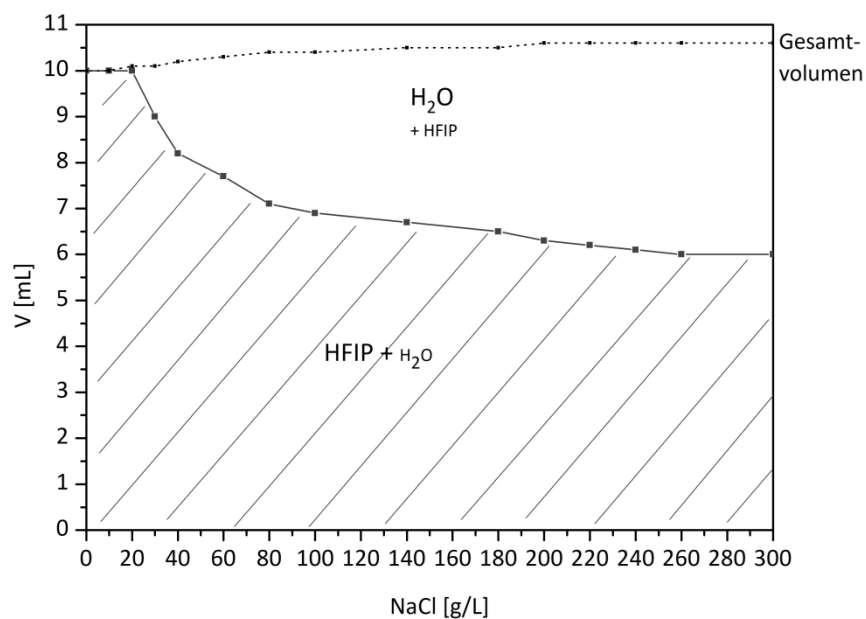
Im folgenden Kapitel wird das Systems Wasser/HFIP näher untersucht. Der Einfluss von Salzen oder Mineralsäure und von verschiedenen Volumenverhältnissen der wässrigen Phase zu HFIP auf die Trennung und die Entmischung der Phasen soll näher betrachtet werden. Darüber hinaus werden die Extraktionseigenschaften von HFIP, insbesondere für HMF, untersucht. Ziel ist es, in dem System Wasser/HFIP/HMF einen optimalen Trennungs- und Entmischungszustand mit einem möglichst hohen Verteilungskoeffizienten für HMF ( $K_{\text{HMF}}$ ) zu erzielen.

### 5.1.1 Salzeinfluss auf Phasentrennung und Entmischung

In Abhängigkeit von der zugegebenen Elektrolytkonzentration und dem Verhältnis Wasser/HFIP kommt es zu verschiedenen Trenn- und Entmischungszuständen<sup>[132]</sup>.

Zunächst soll der Salzeinfluss auf die Generierung eines Zweiphasensystems und den Grad der Entmischung von Wasser und HFIP untersucht werden. Hierfür werden die jeweiligen Phasen nach Salzzugabe mittels Karl-Fischer-Titration auf ihren Wassergehalt hin untersucht, um somit einen Rückschluss auf die Entmischung zu ziehen. Anschließend wird das Volumenverhältnis von der Wasserphase zu HFIP variiert und ebenfalls die Entmischung und die Phasentrennung genauer betrachtet.

HFIP und Wasser werden im eingesetzten Phasenvolumenverhältnis ( $R_{\text{eing}}$ ) von  $R_{\text{eing}} = 1$  (5mL/5mL) miteinander gemischt und sukzessive NaCl hinzugegeben. Die resultierende Phasentrennung bzw. Entmischung des einphasigen Systems ist in *Abbildung 11* dargestellt.



**Abbildung 11** Einfluss der NaCl-Konzentration (0 – 300 g/L in der wässrigen Phase) auf die Phasentrennung eines Wasser/HFIP-Gemisches mit  $R_{\text{eing}} = 1$  bei RT.

Das zunächst einphasige System wird durch die Zugabe von NaCl in ein zweiphasiges System überführt. Es resultiert eine schnelle Phasentrennung mit einer klaren Phasengrenzfläche. Mit zunehmendem NaCl-Anteil wird die obere, wasserreiche Phase größer und die unter HFIP-reiche Phase kleiner. Bedingt durch die NaCl-Zugabe ist eine leichte Volumenexpansion zu beobachten. Das Gesamtvolumen steigt von anfänglich 10 mL mit zunehmendem NaCl-Anteil bis auf 10,6 mL an. Eine maximale Trennung wird bei der Zugabe von 260 g/L NaCl erhalten. Hierbei resultiert ein Phasenvolumenverhältnis ( $R_{\text{res}}$ ) von  $R_{\text{res}} = 0,76$ .

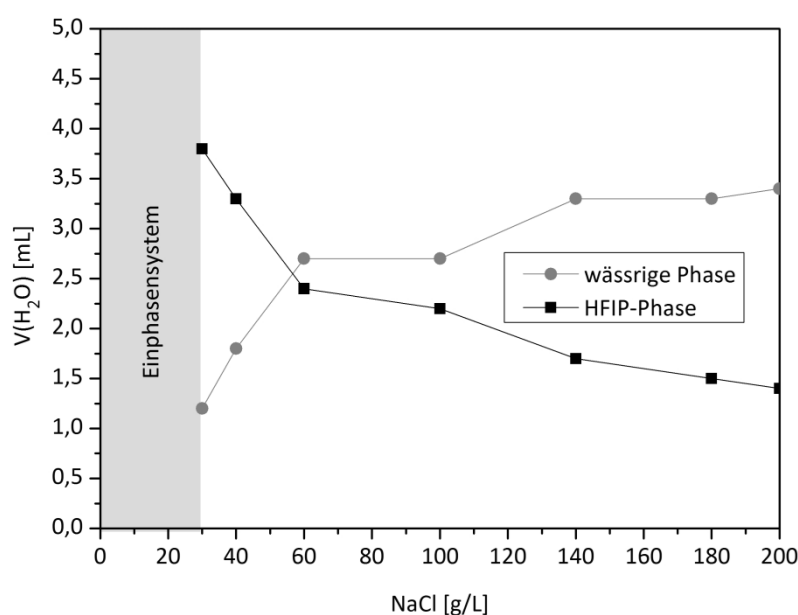
(4,6 mL/6 mL). Das bedeutet, dass das System nicht vollständig entmischt ist. An diesem Punkt ist auch die Löslichkeitsgrenze von NaCl in diesem System erreicht. An der Phasengrenzfläche befindet sich nicht gelöstes NaCl.

Das hier zu beobachtende Phänomen der Entmischung durch die Zugabe von Elektrolyten ist auf den Aussalzungseffekt zurückzuführen. Typischerweise wird das Aussalzen als Trennverfahren bei der Reinigung von Proteinen eingesetzt. Die Proteine sind nur dann gelöst, wenn sie über eine ausreichende Hydrathülle von Wassermolekülen verfügen. Durch die Zugabe von Salzen, welche wiederum die Wassermoleküle binden und diese dem Protein entziehen, kommt es zur Ausfällung der Proteine. Dieser Effekt lässt sich auf das Wasser/HFIP-System übertragen. Wasser/HFIP-Mischungen bilden in Abhängigkeit des HFIP-Anteils verschiedene Strukturen. Makroskopisch scheint die Mischung von Wasser und HFIP homogen zu sein, tatsächlich ist sie aber mikroskopisch heterogen. Ist der HFIP-Anteil gering (bis etwa 25 %) bilden Wasser und HFIP eine gitterartige Struktur, bei der ein HFIP-Molekül von 10 Wassermolekülen umgeben ist. Nimmt der HFIP-Anteil zu, werden HFIP-Mizellen mit den hydrophoben Fluoralkylgruppen als innerer Kern gebildet. Die äußeren hydrophilen Hydroxygruppen bilden H-Brücken zu den umgebenen Wassermolekülen<sup>[146]</sup>. Mit weiter zunehmendem HFIP-Anteil (80 – 100 %) werden die Mizellen aufgebrochen und es bilden sich HFIP-Aggregate. Bedingt durch Wasserstoffbrückenbindungen werden Dimere oder Trimere des HFIP gebildet<sup>[147]</sup>. Durch die Zugabe von NaCl werden die  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen von Wasser solvatisiert. Die bestehenden schwachen Wechselwirkungen von Wasser und HFIP werden gebrochen und das Wasser tritt aus der HFIP-Phase aus. Es bildet sich ein Zweiphasensystem, bestehend aus einer wasserreichen und einer HFIP-reichen Phase. Die Phasentrennung wird demnach durch die gegebene Heterogenität der Wasser/HFIP-Mischung in Kombination mit der Solvatation der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen eingeleitet. Bedingt durch die bestehenden schwachen HFIP-Wasser-Wechselwirkungen gelangt immer ein kleiner Teil HFIP auch in die wasserreiche Phase und Wasser lässt sich nicht vollständig aus der HFIP-Phase verdrängen<sup>[148]</sup>.

#### 5.1.1.1 Wasseranteil in den resultierenden Phasen im Zweiphasensystem

Zur Untersuchung des Wasseranteils in der jeweiligen Phase wurde der Wassergehalt bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen der Wasser- und der HFIP-Phase mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. HFIP und Wasser werden in einem Phasenvolumenverhältnis von  $R_{\text{eing}} = 1$  (5mL/5mL) miteinander gemischt und sukzessive NaCl hinzu gegeben. Das resultierende Wasservolumen in der jeweiligen Phase ist in *Abbildung 12* dargestellt.





**Abbildung 12** Einfluss der NaCl-Konzentration (0 – 200 g/L) auf die Entmischung eines einphasigen Systems (5 mL Wasser und 5 mL HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$ ) und damit auf den resultierenden Wasseranteil in der wässrigen und in der HFIP-Phase bei  $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

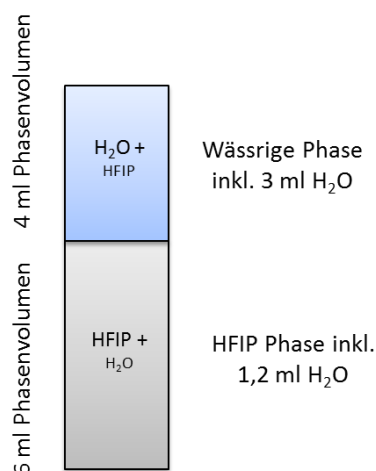
Mit zunehmendem Salzgehalt wird der Anteil von Wasser in der HFIP-Phase geringer. Gleichzeitig vergrößert sich mit zunehmendem Salzgehalt das Volumen der Wasserphase, so dass bei einer hohen Elektrolytkonzentration ein großer Anteil von Wasser aus der HFIP-Phase ausgetrieben wird. Durch die Zugabe von NaCl ist bei Raumtemperatur allerdings keine komplette Entmischung von HFIP und Wasser zu erzielen. Bei einer Konzentration von 200 g/L NaCl in der Wasserphase befindet sich noch 1,4 mL (28%) des eingesetzten Wassers in der HFIP-Phase.

### 5.1.2 Phasentrennung und Chloridverteilung im System Wasser/HFIP/HCl

Die ersten Untersuchungen zum Phasenverhalten von Wasser/HFIP wurden mit NaCl als zugesetzten Elektrolyten durchgeführt. Zum Vergleich soll das System unter Verwendung von HCl als Elektrolyt, welche später als Katalysatorsäure in der Dehydratisierung von Fructose dienen kann, betrachtet werden. Hierbei ist entscheidend, ob vergleichbare Trenn- und Entmischungsphänomene wie unter dem Einsatz von NaCl zu beobachten sind.

Auch hier wird das System Wasser/HFIP im Volumenverhältnis  $R_{\text{eing}} = 1$  eingesetzt. Die eingesetzte Wasserphase wird jetzt als wässrige Phase bezeichnet und besteht standardmäßig aus 6,5 M HCl, wodurch der Wasseranteil im gesamten System etwas geringer ist als bei den Untersuchungen mit NaCl. Die jeweiligen Phasen werden auch hier mittels Karl-Fischer-Titration auf ihren Wasseranteil hin untersucht, um die Entmischung des

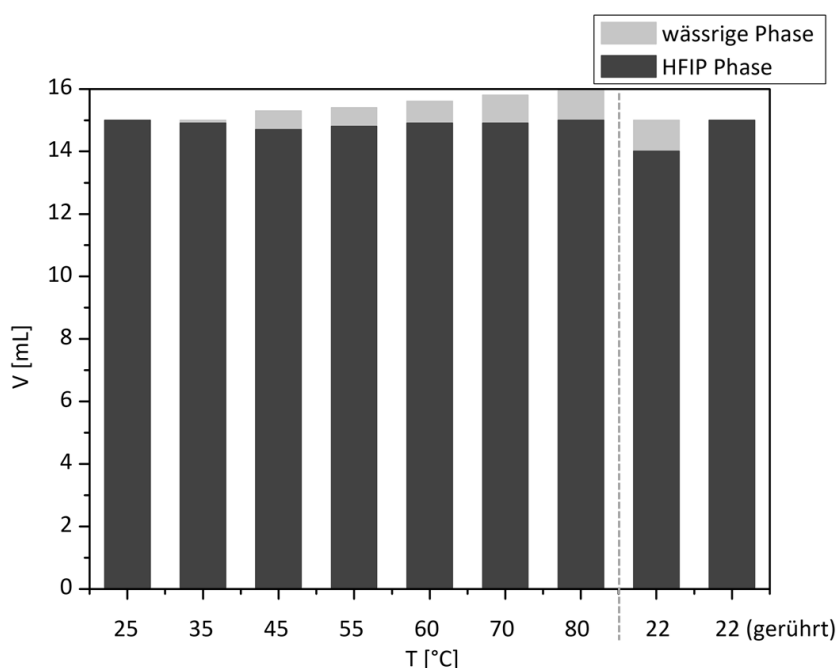
Systems zu bestimmen. Die resultierenden Phasenvolumina und Wasseranteile sind in *Abbildung 13* dargestellt.



**Abbildung 13** Trennung und Entmischung von wässriger und HFIP-Phase (HCl (6,5 M), HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$  und RT).

Aus dem Zusammengeben von 5 mL wässriger Phase ( $c(\text{HCl}) = 6,5 \text{ M}$ ) und 5 mL HFIP bei Raumtemperatur resultiert ein Zweiphasensystem. Die beim Mischen entstehende Emulsion trennt sich auf Grund der hohen Dichtedifferenz schnell ( $t < 1 \text{ min}$ ) und es bildet sich das zweiphasige System mit einer klaren Phasentrennung und einem Phasenvolumenverhältnis von  $R_{\text{res}} = 0,66$  (4 mL/6 mL). Dies entspricht der beobachteten Phasentrennung unter Verwendung von NaCl. Bei der Entmischung ist ebenso ein vergleichbares Ergebnis zu beobachten wie unter der Verwendung von NaCl als Phaseninduzierender Zusatz. Es befinden sich 1,2 mL des eingesetzten Wassers nach der Trennung in der HFIP-Phase und ein geringer Anteil HFIP ( $\leq 0,5 \text{ mL}$ ,  $\leq 10\%$ ) ist in der wässrigen Phase gelöst. Als Erklärung kann auch hier der Aussalzungseffekt (*Kap. 5.1.1*) herangezogen werden. Bedingt durch die gegebene Heterogenität der Wasser/HFIP-Mischung in Kombination mit der Solvation der  $\text{Cl}^-$ -Ionen wird eine Phasentrennung eingeleitet und es kommt zur Bildung eines zweiphasigen Systems.

In der Literatur ist beschrieben, dass eine Entmischung des Systems Wasser/HFIP unter Verwendung von Alkalichloriden auch durch Temperaturerhöhung erzielt werden kann<sup>[132]</sup>. Es soll untersucht werden, ob sich dieses Phänomen auch auf das hier untersuchte System übertragen und sich durch Temperatureinfluss ein weiterer Wasserteil aus der HFIP-Phase austreiben lässt. Dafür werden 15 mL einer HFIP-reichen Phase aus dem System wässrige Phase (HCl 6,5 M) und HFIP  $R_{\text{eing}} = 1$  langsam, ohne zu rühren, erwärmt.



**Abbildung 14** Erwärmung einer HFIP-Phase, welche aus dem System wässrige Phase (HCl 6,5 M) und HFIP mit  $R_{\text{eing}} = 1$  resultiert ( $T = 25 - 80^\circ\text{C}$  und keine Rührung). Anschließende Abkühlung des Systems und Mischung bei  $22^\circ\text{C}$ .

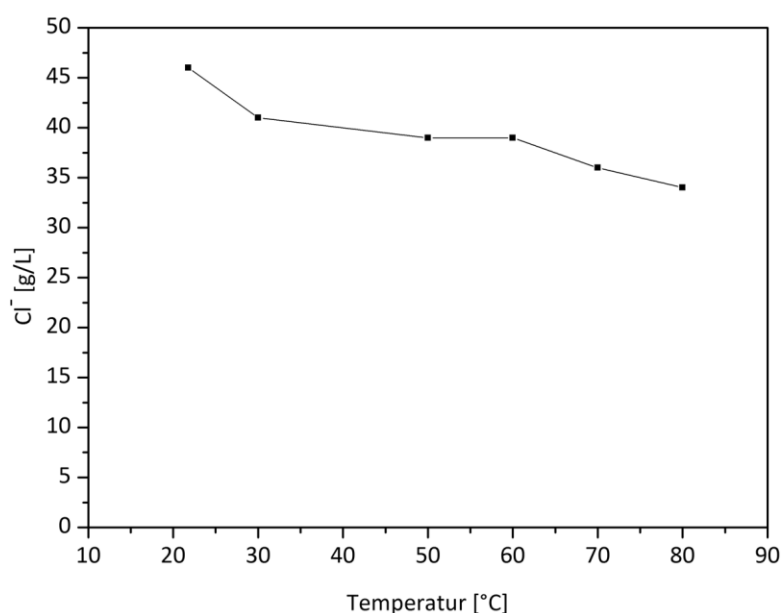
Bei  $25^\circ\text{C}$  liegt die entnommene HFIP-reiche Phase (15 mL) mit einem Wasseranteil von etwa 3 mL als eine Phase vor. Durch langsame Temperaturerhöhung kommt es zur Bildung einer klaren oberen wässrigen Phase, welche mit zunehmender Temperatur größer wird und bei  $80^\circ\text{C}$  ein Volumen von 1 mL erreicht. Durch die Erwärmung und die daraus resultierende Ausdehnung von HFIP bleibt das Volumen der unteren (HFIP-reichen) Phase über den gesamten untersuchten Temperaturbereich konstant. Durch die Temperaturerhöhung kommt es also zu einer weiteren Austreibung von Wasser aus der HFIP-Phase. Beim Abkühlen auf  $22^\circ\text{C}$  ohne zu rühren bleibt dieses zweiphasige System bestehen. Vermutlich ist hier die Phasengrenzfläche zu klein, so dass keine spontane Vermischung der zwei Phasen erfolgt. Durch Mischen der Phasen bei Raumtemperatur resultiert das anfängliche einphasige System.

Die erneute Phasentrennung lässt sich damit erklären, dass mit steigender Temperatur die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und HFIP geschwächt werden. Es resultiert eine erneute Austreibung von Wasser aus der HFIP-Phase. Dieses Ergebnis entspricht den Untersuchungen von Takamuku et al.<sup>[132]</sup> zur durch Wärme induzierten Phasentrennung von Alkalichlorid/Wasser/HFIP-Mischungen.

Die nicht vollständig erzielte Entmischung von wässriger Phase und HFIP lässt vermuten, dass neben Wasser auch immer ein gewisser Teil Katalysatorsäure in der Extraktionsphase mitgelöst ist. Zu klären ist, ob sich mit dem Wasser unter erhöhter Temperatur auch die

eingesetzte Katalysatorsäure (HCl) aus der HFIP-Phase austreiben lässt und somit aus der möglichen Extraktionsphase entfernt werden kann.

Es soll untersucht werden, inwieweit eine Temperaturerhöhung einen Einfluss auf die Verteilung von Chlorid in dem System Wasser/HFIP/HCl hat. Es ist denkbar, dass durch die Temperaturerhöhung und die damit verbundene Wasseraustreibung aus der HFIP-Phase der HCl-Gehalt in der organischen Phase minimiert werden kann. Hierfür wird die Chloridkonzentration in Abhängigkeit der Temperatur in der HFIP-Phase einer Modelllösung (Volumenverhältnis  $R_{\text{eing}} = 1$  und  $T = 20 - 80\text{ °C}$ ) mittels Ionenchromatographie bestimmt (Abbildung 15).



**Abbildung 15** Chloridgehalt in der HFIP-Phase in Abhängigkeit von der Temperatur (wässrige Phase (HCl 6,5 M), HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$  und  $T = 20 - 80\text{ °C}$ ).

Abbildung 15 zeigt, dass mit zunehmender Temperatur der Chloridgehalt in der HFIP-Phase abnimmt. Bei Raumtemperatur beinhaltet die Extraktionsphase (60 mL) etwa 20 % (12 mL) Wasser. Die enthaltene Menge Chlorid (46 g/L) entspricht dabei etwa 23 % der eingesetzten Chloridmenge in Form von HCl. Somit beträgt die Konzentration von HCl, bezogen auf den Wasseranteil, in der HFIP-Phase bei 20 °C etwa 6,5 M. Mit Temperaturerhöhung kommt es parallel zur Wasseraustreibung auch zu einer Reduzierung des Chloridanteils. Bei 80 °C sind noch 34 g/L Chlorid in der HFIP-Phase enthalten. Dies entspricht etwa 17 % der eingesetzten Anfangschloridmenge. In Kombination mit dem zuvor bestimmten Anteil an ausgetriebenem Wasser (hier etwa 4 mL) beträgt die Konzentration der in der HFIP-Phase verbleibenden Menge HCl, bezogen auf den verbleibenden Wasseranteil von etwa 8 mL, auch 6,5 M. Es wird deutlich, dass im Temperaturbereich bis 80 °C keine vollständige Austreibung von Chlorid aus der organischen Phase zu erzielen ist. Höhere Temperaturen konnten auf Grund

des Reaktorsystems nicht untersucht werden und spielen für weitere in dieser Arbeit durchgeführte Versuche nur eine untergeordnete Rolle.

Mit den hier untersuchten Bedingungen ist es nicht möglich, ein vollständig entmischtes System zu generieren. Bei einer möglichen Anwendung dieses Reaktionssystem in der Dehydratisierung von Kohlenhydraten ist diese Tatsache, dass HCl zu einem gewissen Anteil in der HFIP-Phase gelöst ist, zu berücksichtigen und entscheidend für Aufarbeitungsschritte nach einer Phasentrennung.

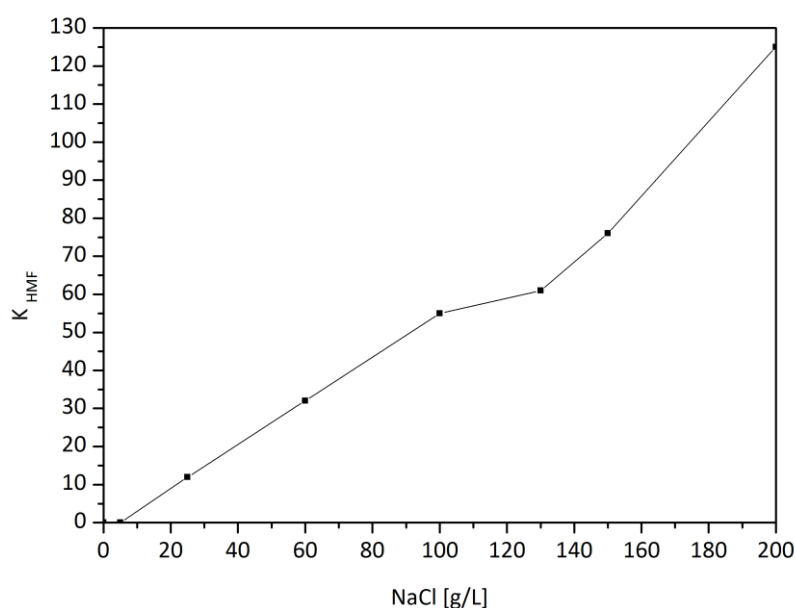
### 5.1.3 Verteilungskoeffizienten von HMF im System Wasser/HFIP/NaCl

Für die Extraktion von HMF werden typischerweise MIBK, 1-BuOH, THF oder Mischungen wie MIBK/2-Butanol verwendet<sup>[42 a,b, 84]</sup>. Übliche Werte für den Verteilungskoeffizienten von HMF sind dabei  $K_{\text{HMF}} = 1-3$ . In Abhängigkeit der Bedingungen und Zusätze kann dieser noch etwas höher liegen<sup>[42 a,b]</sup>. Nach neuesten Erkenntnissen kann er unter bestimmten Voraussetzungen sogar deutlich höher liegen (*Kap. 3.2.1.1*). Das grundsätzliche Problem bei den bisher verwendeten Extraktionsmitteln sind gering konzentrierte Produktlösungen, hohe Siedepunkte und damit verbundene schwierige Aufarbeitungsschritte und Wiedergewinnung bzw. Trennung der eingesetzten Lösungsmittelgemische. Bislang sind noch keine Untersuchungen zur Verwendung von HFIP als mögliches Extraktionsmittel für HMF beschrieben wurden. Es gibt lediglich Untersuchungen, bei denen HFIP als Additiv unter Verwendung von kationischen Tensiden verwendet wird. Hierbei gilt HFIP allerdings nur als Stabilisator der gebildeten Coacervatphase, welche als Extraktionsphase für verschiedene organische Substanzen, beschrieben wird<sup>[133-134]</sup> (*Kap. 3.3.1*).

Im Folgenden wird untersucht, welchen Einfluss die Konzentration von NaCl im System Wasser/HFIP/HMF auf den Verteilungskoeffizienten von HMF ( $K_{\text{HMF}}$ ) hat. Die ersten Untersuchungen zu  $K_{\text{HMF}}$  finden alle bei Raumtemperatur statt. Für eine mögliche spätere Anwendung als Extraktionsmittel in der Dehydratisierung von Fructose muss darüber hinaus eine mögliche temperaturabhängige Änderung von  $K_{\text{HMF}}$  untersucht werden. Des Weiteren werden unterschiedlichste fluorierte Alkohole als mögliche Alternativen für HFIP und deren Eignung als Extraktionsmittel für HMF getestet.

#### 5.1.3.1 Salz- und Temperaturabhängigkeit

In der Literatur wird der Effekt der Aussalzung beschrieben, um bessere Verteilungskoeffizienten für HMF ( $K_{\text{HMF}}$ ) in verschiedenen biphasischen Systemen zu erzielen und damit verbunden auch eine höhere HMF-Selektivität in der Dehydratisierung von Fructose zu erhalten<sup>[84, 107]</sup>. In *Kapitel 5.1.1* wurde bereits gezeigt, dass durch die Zugabe von NaCl eine zunehmende Entmischung des Systems Wasser/HFIP zu beobachten ist, durch welche es zu einer Steigerung von  $K_{\text{HMF}}$  kommen könnte. Zur Untersuchung des Einflusses von NaCl auf die Extraktion von HMF wird eine wässrige HMF-Lösung (100 mmol/L) im Phasenvolumenverhältnis  $R_{\text{eing}} = 1$  mit HFIP gemischt und schrittweise NaCl hinzugegeben. Die resultierenden  $K_{\text{HMF}}$  sind in *Abbildung 16* dargestellt.



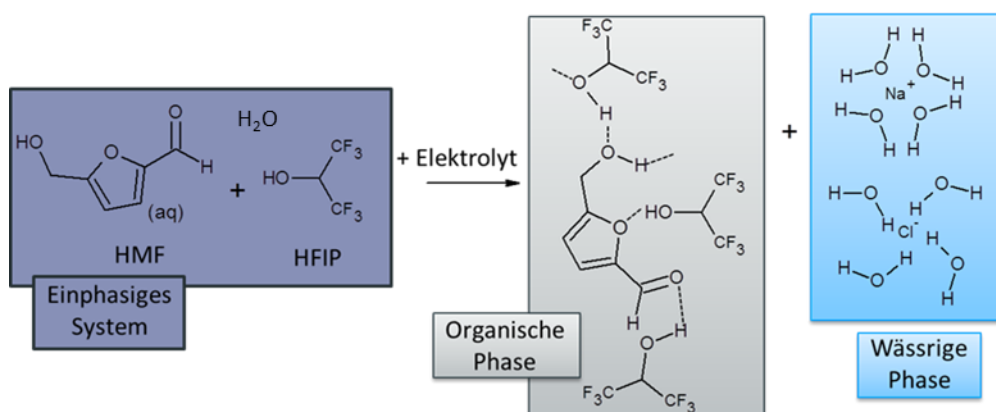
**Abbildung 16**  $K_{\text{HMF}}$  in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration im System wässrige Phase/HFIP ( $c(\text{HMF}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf wässrige Phase, HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$  und  $c(\text{NaCl}) = 0 - 200 \text{ g/L}$ ).

Aus *Abbildung 16* ist deutlich zu erkennen, dass  $K_{\text{HMF}}$  mit steigendem Salzgehalt und der damit verbundene besser werdenden Phasenentmischung von wässriger Phase und HFIP größer wird. Mit zunehmender NaCl-Konzentration wird die wässrige Phase größer und es kommt zu einer Konzentrierung von HMF in der HFIP-Phase, wodurch der Verteilungskoeffizient extrem groß wird. Mit einer NaCl-Zugabe von 200 g/L (bezogen auf die eingesetzte wässrige Phase) kann ein  $K_{\text{HMF}}$  von 120 erreicht werden.

Durch die Elektrolytzugabe werden Wassermoleküle zur Solvatisierung der Ionen entzogen und es kommt zur Bildung einer wässrigen Phase und einer HFIP-Phase. HFIP fungiert als starker H-Brücken-Donor (*Tabelle 4*), was zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen HFIP und HMF führen kann. So ist die Bildung eines stabilen HFIP-HMF-Komplexes möglich. Der resultierende  $K_{\text{HMF}}$  ist somit ein Phänomen des Zusammenspiels der hohen Affinität von HFIP zu HMF, der Ausbildung von H-Brücken und dem elektrolytbedingten Entzug von Wasser und der damit verbundenen Bildung eines zweiphasigen Systems.

Bereits 1972 haben Floria et al.<sup>[129]</sup> die Bildung von hochsiedenden Alkohol-HFIP-Komplexen in einem Patent beschrieben. Die Komplexe haben einen höheren Siedepunkt als die Einzelsubstanzen, können stabil destilliert werden und lassen sich einfach durch Lösen in Wasser wieder zersetzen.

Zur schematischen Verdeutlichung der Zusammensetzung der resultierenden Phasen und der Verteilung von Wasser, HFIP und HMF kann *Abbildung 17* herangezogen werden. Hier werden lediglich die Hauptbestandteile der jeweiligen Phasen betrachtet und der Wasseranteil in der HFIP-Phase und der HFIP-Anteil in der wässrigen Phase aus Übersichtsgründen weggelassen.

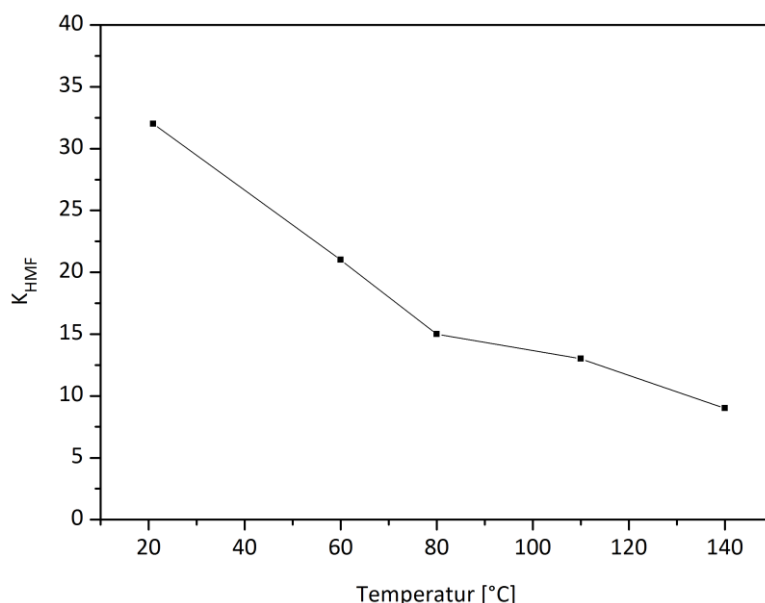


**Abbildung 17** Schematische Darstellung der Bildung eines Zweiphasensystems aus dem Einphasensystem Wasser/HFIP/HMF durch die Zugabe von Elektrolyten (hier NaCl).

Die extrem hohen Werte für  $K_{HMF}$ , welche unter bestimmten Bedingungen (Abbildung 16) erreicht werden können, waren so nicht zu erwarten und sind sehr überraschend. Aus diesem Grund ist das System Wasser/HFIP/Elektrolyt ein sehr interessantes und vielversprechendes Extraktionssystem für HMF und möglicherweise für weitere organische Verbindungen.

Ein bereits vielfach untersuchtes Extraktionsmittel für HMF ist MIBK. Román-Leshkov et al.<sup>[107]</sup> haben bereits gezeigt, dass die Extraktion von HMF mit MIBK aus Wasser ebenfalls durch die Zugabe von NaCl beeinflusst werden kann. Durch den Einsatz von NaCl zeigen sie eine geringe Verbesserung des Verteilungskoeffizienten  $K_{HMF}$  von 1,1 auf 1,6. Román-Leshkov und Dumesic<sup>[84]</sup> untersuchten weitere Extraktionsmittel für HMF wie 1-Butanol, 2-Pentanol, 2-Butanon und Methyl-THF und machten deutlich, dass auch hierbei eine deutliche Steigerung des Verteilungskoeffizienten durch die Anwesenheit von NaCl erzielt werden kann. Bei 1-Butanol gelingt eine Steigerung von  $K_{HMF}$  von 1,6 auf 3,2, bei 2-Pentanol von 1,3 auf 2,7, bei 2-Butanon von 1,8 auf 5,4 und bei Methyl-THF von 1,5 auf 3,7. In neuesten Untersuchungen zeigen Mohammad et al.<sup>[88]</sup>, dass unter dem Einsatz von  $Li_2SO_4$  im System Wasser/MIBK (v/v 1/1,5) bei 25 °C auch Verteilungskoeffizienten für HMF bis zu 10 erreicht werden können.

Das bis hier untersuchte System ist zunächst eine Modelllösung und entspricht nicht den realen Reaktionsbedingungen, unter denen die Dehydratisierung von Fructose stattfinden soll. Die Reaktion läuft typischerweise unter wesentlich höheren Reaktionstemperaturen ab, so dass der Temperatureinfluss auf  $K_{HMF}$  näher zu betrachten ist. Dafür wird der  $K_{HMF}$  im System Wasser/HFIP/HMF und NaCl (80 g/L) im Temperaturbereich von 20-140 °C bestimmt (Abbildung 18).

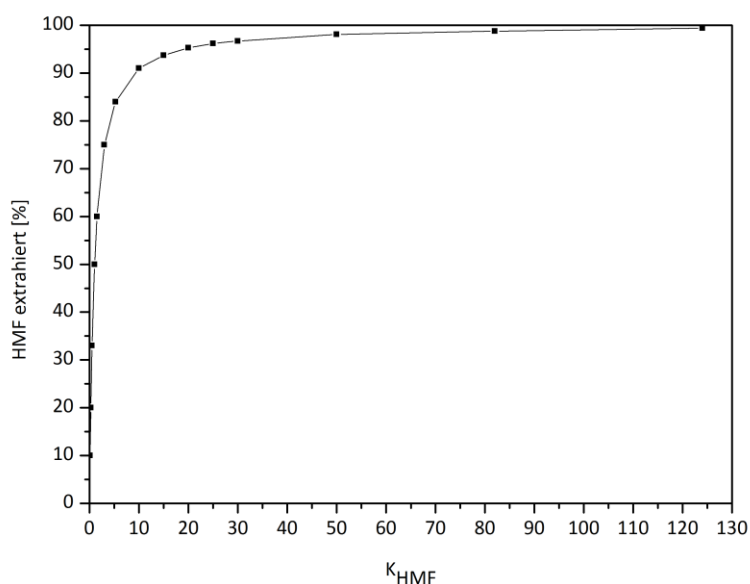


**Abbildung 18** Verteilungskoeffizienten von HMF im System wässrige Phase/HFIP in Abhängigkeit von der Temperatur ( $T = 20 - 140\text{ °C}$ ,  $c(\text{HMF}) = 100\text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase, HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$ , und  $c(\text{NaCl}) = 80\text{ g/L}$ ).

Aus *Abbildung 18* ist eine starke Abhängigkeit für  $K_{\text{HMF}}$  von der Temperatur zu erkennen. Ausgehend von einem Anfangswert von  $K_{\text{HMF}} = 30$  bei RT mit  $c(\text{NaCl}) = 80\text{ g/L}$  wird dieser mit zunehmender Temperatur kleiner und erreicht bei  $140\text{ °C}$  nur noch einen Wert von  $K_{\text{HMF}} = 10$ . Der extrahierte Anteil an HMF beträgt bei  $K_{\text{HMF}} = 10$  allerdings immer noch etwa 90 % der eingesetzten HMF-Menge. Durch die höheren Temperaturen könnte es zu einer Schwächung der thermolabilen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen HFIP und HMF kommen somit würde HMF weniger in der HFIP-Phase gebunden werden, woraus eine geringere Extraktion und der kleiner werdende  $K_{\text{HMF}}$  resultiert.

Die Temperatur hat einen entscheidenden Einfluss auf die Verteilung von HMF im zweiphasigen System Wasser/HFIP. Dabei nimmt der  $K_{\text{HMF}}$ , bei den hier untersuchten Bedingungen, Werte von  $>30$  bis  $<10$  an. Dabei liegt der extrahierte Anteil von HMF zwischen 95 % und 85 %. Um die Abhängigkeit des prozentualen Anteils von HMF in der HFIP-Phase vom Verteilungskoeffizienten zu verdeutlichen, ist diese in *Abbildung 19* dargestellt.





**Abbildung 19** Abhängigkeit des extrahierten Anteils von HMF in HFIP vom Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{HMF}}$ .

Bei kleinen Verteilungskoeffizienten ( $< 1$ ) liegt die extrahierte HMF-Menge unter 50 %. Entscheidend ist der Bereich von  $K_{\text{HMF}}$  von 1-10. Hier liegt in Abhängigkeit des  $K_{\text{HMF}}$  die extrahierte HMF-Menge zwischen 50 und 91 %. Ist der Verteilungskoeffizient hingegen groß ( $> 10$ ) ändert sich die extrahierte HMF-Menge (91-100 %) kaum noch. Bei  $K_{\text{HMF}} = 120$  ist über 99 % HMF in die organische Phase extrahiert. *Abbildung 19* macht deutlich, dass der Unterschied zwischen Verteilungskoeffizienten von etwa 10 und den extrem großen von etwa 120 keine große Veränderung in der extrahierten HMF-Menge mit sich bringt.

In der Literatur werden unter der Verwendung von MIBK als Extraktionsmittel, ohne weitere Zusätze, üblicherweise Wert für  $K_{\text{HMF}} \leq 1$ <sup>[42]</sup> erzielt. Dabei wird nicht die Temperaturabhängigkeit von  $K_{\text{HMF}}$  beschrieben und der angegebene Verteilungskoeffizient bezieht sich immer auf das System bei RT.

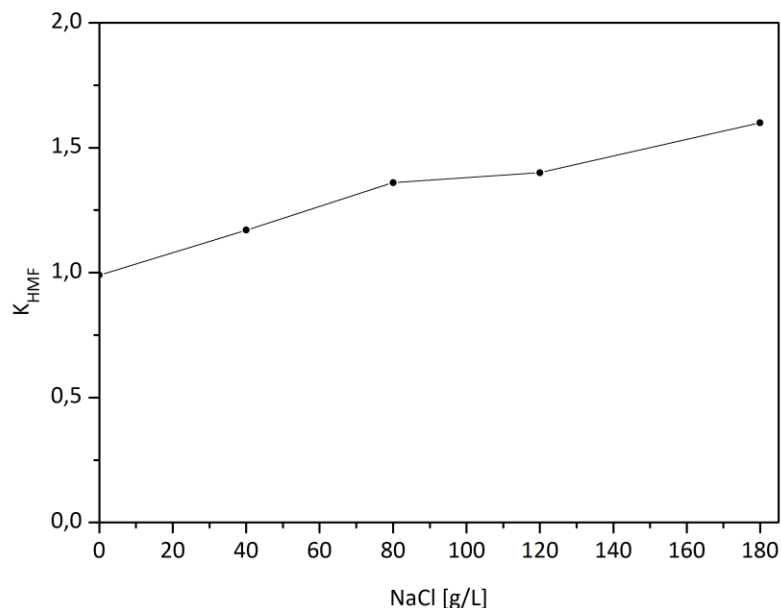
Für die vorliegende Arbeit bedeutet ein kleiner werdender Verteilungskoeffizient mit zunehmender Temperatur, dass eine mögliche Dehydratisierung von Fructose unter möglichst geringen Reaktionstemperaturen durchgeführt werden sollte. Mit zunehmender Temperatur würde das gebildete HMF vermehrt in der wässrigen Phase vorliegen und somit die Hydratation zu Lävulinsäure und Ameisensäure begünstigt sein, was sich wiederum negativ auf die HMF-Ausbeute und -Selektivität ausüben würde.

#### 5.1.3.2 Vergleich der Extraktion von HMF mit MIBK

In der Literatur wird häufig MIBK oder Mischungen von MIBK mit Butanol für die Extraktion von HMF aus einer wässrigen Reaktionsphase beschrieben. Die hierbei angegebenen  $K_{\text{HMF}}$

beziehen sich dabei meist auf das System bei RT und es werden hauptsächlich Untersuchungen zur Steigerung des  $K_{\text{HMF}}$  durch die Zugabe von NaCl beschrieben<sup>[42, 84, 87-88]</sup>.

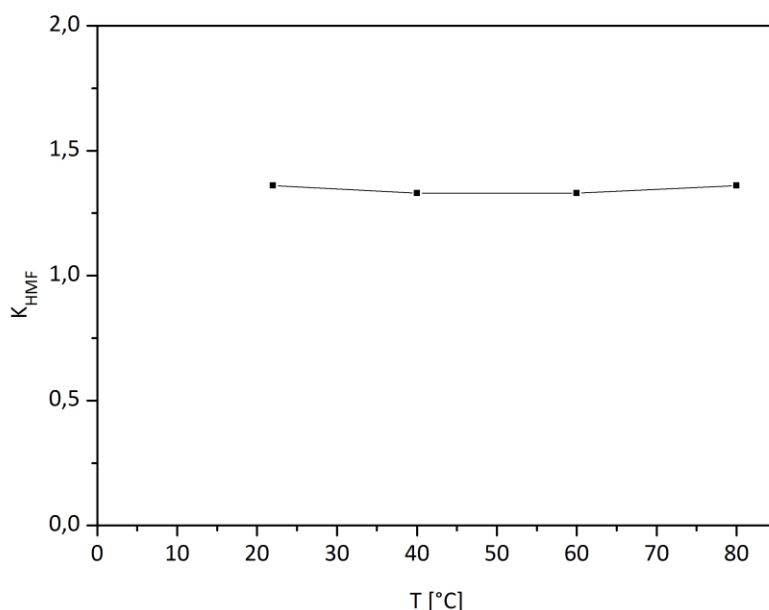
Hier soll eine Vergleichsuntersuchung zur Extraktion von HMF mit MIBK und HFIP durchgeführt werden. Zunächst soll der Einfluss von NaCl auf den  $K_{\text{HMF}}$  im System Wasser/MIBK mit  $R_{\text{eing}} = 1$  näher betrachtet werden (*Abbildung 20*) und im Anschluss der Temperatureinfluss auf das System untersucht werden (*Abbildung 21*).



**Abbildung 20** Verteilungskoeffizienten von HMF ( $K_{\text{HMF}}$ ) im System Wasser/MIBK in Abhängigkeit von NaCl ( $c(\text{HMF}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase, HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$ , und RT).

Ohne die Zugabe von Salz liegt der  $K_{\text{HMF}}$  unter der Verwendung von MIBK als Extraktionsmittel bei 1. Durch die Zugabe von NaCl kann eine geringe Steigerung des Verteilungskoeffizienten bis auf  $K_{\text{HMF}} = 1,6$  ( $c(\text{NaCl}) = 180 \text{ g/L}$ ) erzielt werden. Die verbesserte Extraktion ist hierbei auch auf den Effekt der Aussalzung zurückzuführen. Das zugefügte Salz verdrängt HMF aus der wässrigen Phase in die Extraktionsphase. Das Ergebnis deckt sich mit der in der Literatur für  $K_{\text{HMF}}$  angegebenen Steigerung durch Zugabe von NaCl<sup>[107]</sup>. Die hier erzielte Extraktion von HMF unter Salzeinfluss ist immer noch deutlich schlechter unter der Verwendung von MIBK als beim Einsatz von HFIP. Mit HFIP wird unter gleichen Bedingungen ein  $K_{\text{HMF}} \geq 80$  erreicht und unter dem Einsatz von HCl (6,5 M) ein  $K_{\text{HMF}} = 19$  (*Kap. 5.1.3*).

Unter der Verwendung von HFIP als Extraktionsmittel ist eine starke Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Temperatur zu beobachten. Im Folgenden soll der Einfluss der Temperatur auch auf das System Wasser/MIBK/HMF mit  $R_{\text{eing}} = 1$  untersucht werden (*Abbildung 21*).



**Abbildung 21** Verteilungskoeffizienten von HMF ( $K_{\text{HMF}}$ ) im System Wasser/MIBK in Abhängigkeit von der Temperatur:  $R_{\text{eing}} = 1$ ,  $T = 20 - 80\text{ °C}$ ,  $c(\text{HMF}) = 100\text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase und  $c(\text{NaCl}) = 80\text{ g/L}$ .

Im Temperaturbereich von 20 °C bis 80 °C ist kaum eine Änderung für  $K_{\text{HMF}}$  zu beobachten. Im System Wasser/MIBK mit  $R_{\text{eing}} = 1$  und NaCl (80 g/L) liegt der  $K_{\text{HMF}}$  unabhängig von der Temperatur zwischen 1,3 und 1,4. Der in MIBK extrahierte Anteil an HMF beträgt hierbei etwa 56 %. In dem System Wasser/MIBK verteilt sich HMF also temperaturunabhängig etwa zu gleichen Teilen in der wässrigen und der organischen Phase. Das unterschiedliche Extraktionsverhalten von MIBK und HFIP unter gleichen Bedingungen lässt darauf schließen, dass verschiedene Effekte (physikalische und chemisch) für die HMF-Extraktion verantwortlich sind. Bei MIBK ist lediglich die Löslichkeit von HMF für die Extraktion verantwortlich. Die Extraktion mit HFIP ist hingegen auf eine Kombination der guten Löslichkeit von HMF in HFIP und auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen HMF und HFIP zurück zu führen.

Unter gleichen Bedingungen erreicht das System Wasser/HFIP/HMF und NaCl (80 g/L) bei 80 °C einen  $K_{\text{HMF}} = 15$ . Unter der Verwendung von HFIP werden etwa 95 % HMF extrahiert und mit MIBK lediglich 56 %.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass HFIP ein deutlich besseres Extraktionsmittel darstellt als MIBK. In dem System Wasser/HFIP mit Zusatz von NaCl oder HCl werden deutlich höhere Werte für  $K_{\text{HMF}}$  erreicht, als mit dem üblicherweise für HMF genutzten Extraktionsmittel MIBK. Der hohe Verteilungskoeffizient, in Kombination mit dem niedrigen Siedepunkt von HFIP, bildet ein sehr interessantes und vielversprechendes System für den

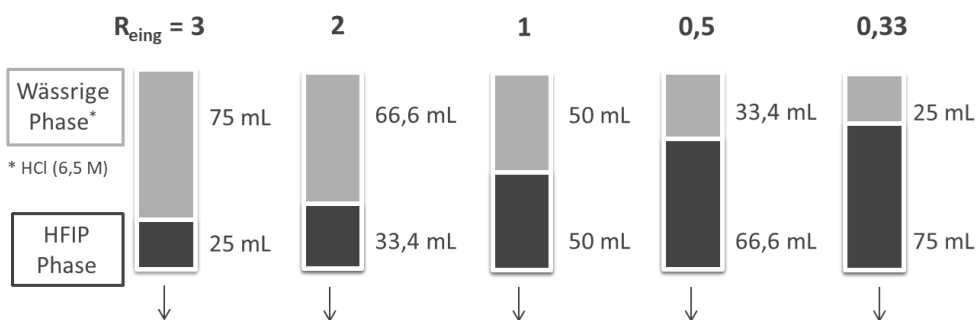
Einsatz in der säurekatalysierten Dehydratisierung von Fructose mit in-situ-Extraktion des gebildeten HMF.

#### 5.1.4 Variation der Volumenverhältnisse wässrige Phase zu HFIP-Phase

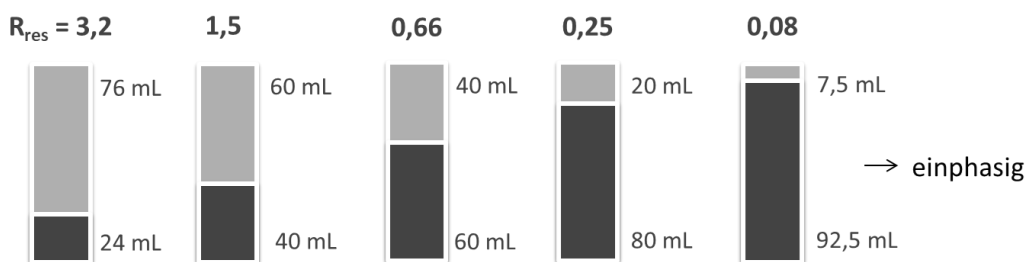
Unter Einsatz eines biphasischen Reaktionssystems mit in-situ-Extraktion ist die Kombination einer möglichst guten Extraktion mit dem Einsatz von möglichst wenig Lösungsmittel zu erzielen. Durch den Einsatz von Extraktionsmittel im hohen Überschuss ist es möglich, mehr Produkt zu extrahieren, gleichzeitig resultiert allerdings eine stärker verdünnte Produktlösung, was einen höheren Aufwand der Lösungsmittelwiedergewinnung und der Produktaufarbeitung mit sich bringt. Darüber hinaus ist ein biphasisches System mit einer schnellen und guten Phasentrennung und -entmischung erstrebenswert.

Für das System Wasser/HFIP soll zunächst untersucht werden, welchen Einfluss ein variierender Volumenanteil von HFIP im Verhältnis zur wässrigen Phase auf das Entmischungsverhalten hat. Dabei sollen die Entmischung des Systems, das resultierende Phasenvolumenverhältnis (*Abbildung 22*) und die Verteilungskoeffizienten ( $K_{\text{HMF}}$ ) (*Tabelle 14*) näher betrachtet werden. Das im Folgenden immer angegebene Phasenvolumenverhältnis ( $R$ ) ergibt sich aus dem Verhältnis des Volumens der wässrigen Phase zum Volumen der HFIP-Phase ( $R = V_{\text{wässrige Phase}}/V_{\text{HFIP-Phase}}$ ).

##### Eingesetztes Phasenvolumenverhältnis ( $R_{\text{eing}}$ ):



##### Resultierendes Phasenvolumenverhältnis ( $R_{\text{res}}$ ):



**Abbildung 22** Eingesetzte und resultierende Phasenvolumenverhältnisse im zweiphasigen System: RT, HCl (6,5 M)/HFIP,  $V_{\text{gesamt}} = 100 \text{ mL}$  und  $R_{\text{eing}} = 3 - 0,33$ .

Mit zunehmendem HFIP-Anteil wird das Volumen der sich bildenden wässrigen Phase deutlich kleiner als das Volumen der eingesetzten wässrigen Phase. Die Beobachtung wird in

der immer größer werdenden Abweichung des resultierenden  $R$  von dem eingesetzten  $R$  deutlich. Ein erheblich größerer Anteil der eingesetzten wässrigen Phase löst sich somit im zunehmenden HFIP-Anteil und es kommt zu einer schlechter werdenden Phasentrennung. Bei einem  $R_{\text{eing}} = 3$  findet eine nahezu vollständige Entmischung statt, wohingegen bei  $R_{\text{eing}} = 0,33$  die Entmischung deutlich schlechter ist und sich eine sehr kleine wässrige Phase mit einem  $R_{\text{res}} = 0,08$  ergibt. Mit weiter kleiner werdendem  $R_{\text{eing}} (< 0,33)$  ergibt sich keine Phasentrennung mehr und das System Wasser/HFIP/HCl bleibt einphasig. Zur weiteren Untersuchung des Wasseranteils in der HFIP-Phase und des  $K_{\text{HMF}}$  wird ein Reaktionssystem simuliert und Proben aus den jeweiligen Phasen mittels Karl-Fischer-Titration analysiert (Tabelle 14).

**Tabelle 14** Phasenvolumenverhältnisse ( $R$ ) vor der Mischung ( $R_{\text{eing}}$ ) und das resultierende Verhältnis ( $R_{\text{res}}$ ) nach der Mischung, der resultierende Verteilungskoeffizient von HMF ( $K_{\text{HMF}}$ ) und der in HFIP gelöste Wasseranteil (wässrige Phase (HCl 6,5 M),  $c(\text{HMF}) = 100 \text{ mmol/L}$ , HFIP,  $V_{\text{gesamt}} = 10 \text{ mL}$  und RT).

$R_{\text{eing}}$	$R_{\text{res}}$	H <sub>2</sub> O in HFIP-Phase [mL]	H <sub>2</sub> O in HFIP-Phase [Gew.-%]	$K_{\text{HMF}}$ bei RT
3	3,2	0,2	14	16
2	1,5	0,62	14	17
1	0,66	1,47	17	19
0,5	0,25	2,73	14	20
0,33	0,08	3,8	13	22

Auch im kleineren Maßstab und unter Zugabe von HMF resultieren die gleichen Phasenvolumenverhältnisse wie in *Abbildung 22*. Bei  $R_{\text{eing}} = 3$  beträgt der resultierende Wasseranteil in der HFIP-Phase lediglich 0,2 mL, was 5 % des eingesetzten Wassers entspricht, d.h. das System ist nahezu vollständig entmischt. Im Gegensatz dazu ist bei einem  $R_{\text{eing}} = 0,33$  die Phasentrennung sehr schlechte ( $R_{\text{res}} = 0,08$ ). Hierbei sind 3,8 mL Wasser, was 90 % des eingesetzten Wassers entspricht, in der HFIP-Phase gelöst und es bildet sich lediglich eine sehr kleine wässrige Phase. Der prozentuale Wasseranteil, der von HFIP aufgenommen werden kann, bleibt bei allen untersuchten Phasenvolumenverhältnissen etwa gleich (13 - 17 Gew.-%). Somit ist die Zunahme des gelösten Wassers in der HFIP-Phase mit zunehmendem HFIP-Anteil zu erklären. In der größer werdenden organischen Phase löst sich mehr HMF, was allerdings bedingt durch die resultierende stärker verdünnte HMF-Lösung nur zu einer leichten Zunahme von  $K_{\text{HMF}}$  führt.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zum Verhalten verschiedener Phasenvolumenverhältnisse machen deutlich, dass in Abhängigkeit vom Verhältnis völlig verschieden zusammengesetzte Phasen resultieren. Es ist zu erwarten, dass die unterschiedlich zusammengesetzten zweiphasigen Systeme mit ihrem möglichen Einsatz als Reaktionssysteme in der Dehydratisierung von Fructose zu stark variierenden Ergebnissen

führen. In *Kapitel 5.2.3.4* werden verschiedene Phasenverhältnisse (Wasser/HFIP) als Reaktionssysteme für die Dehydratisierung von Fructose näher betrachtet.

### 5.1.5 Weitere Salze zur Indizierung einer Phasentrennung

Es ist bereits bekannt, dass verschiedene Salze als phaseninduzierende Elektrolyte fungieren können. Einphasige Gemische von zum Beispiel Acetonitril und Wasser können durch Alkalichloridzugabe in Zweiphasensysteme umgewandelt werden<sup>[85, 149]</sup>. Auch die Entmischung von Wasser und weiteren organischen Lösungsmittel wie Propanol, Aceton und THF ist bereits bekannt<sup>[84]</sup>. Dieses Phänomen gilt auch für die Trennung von HFIP und Wasser (*Kap. 5.1.1*). Neben NaCl soll hier untersucht werden, ob weitere Salze den gleichen Effekt erzielen und zu einer spontanen Entmischung von HFIP und Wasser führen und sich somit als Zusatz für das System Wasser/HFIP mit  $R_{\text{eing}} = 1$  eignen würden. Es ist denkbar, dass somit Salze zur Phasentrennung eingesetzt werden könnten, welche gleichzeitig als Katalysatoren (auch in Kombination mit einer Mineralsäure) in der Dehydratisierung von Fructose oder Glucose agieren können. Interessant wären dabei  $\text{AlCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , welche bereits in der Literatur als mögliche Katalysatoren oder Additive zur Steigerung des Verteilungskoeffizienten und der Selektivität in der Dehydratisierung von Fructose oder Glucose bzw. für die Glucoseisomerisierung beschrieben sind<sup>[84, 150-151]</sup>.

Für diese Versuchsreihe wurden jeweils 5 mL einer HMF-Lösung (100 mmol/L) bei Raumtemperatur mit 5 mL HFIP versetzt. Um die Phasentrennung zu induzieren, wurden 6 mmol des entsprechenden Salzes hinzugegeben und nach vollständigem Lösen die jeweilige HMF-Konzentration in der wässrigen und der HFIP-Phasen bestimmt. In *Tabelle 15* sind die Salze, die resultierenden Phasenvolumenverhältnisse ( $R_{\text{res}}$ ) und  $K_{\text{HMF}}$  dargestellt.

**Tabelle 15** Das resultierende Phasenvolumenverhältnisse ( $R_{\text{res}}$ ) im System Wasser/HFIP induziert durch verschiedene Salze (1,2 mol/L) und die daraus resultierende Verteilung von HMF ( $K_{\text{HMF}}$ ): ( $c_0(\text{HMF}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase, HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$  und RT).

Salz	c(Salz) [g/L]	$R_{\text{res}}$	$K_{\text{HMF}}$
LiCl	50	0,31	37
NaCl	70	0,4	45
KCl	90	0,31	17
$\text{AlCl}_3$	160	0,63	86
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	156	0,31	64
$\text{NaHSO}_4$	144	0,43	41
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	210	0,4	80
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	460	0,77	38

Neben dem bereits untersuchten NaCl zeigt sich, dass weitere Salze geeignet sind, um eine gute Phasentrennung und eine sehr gute Extraktion von HMF zu erzielen. Die verschiedenen Salze zeigen dabei unterschiedlichstes Verhalten und es ist dabei kein klarer Trend zu beobachten. Der Aussalzungseffekt lässt sich hier nicht auf Eigenschaften einzelner Ionen zurückführen. Auch über die Hofmeister-Reihe (*Kap. 3.2.1.2.1*) lässt sich hier kein klarer Trend in den resultierenden entmischten Systemen und den dazugehörigen  $K_{\text{HMF}}$  erkennen. Vielmehr ist davon auszugehen, dass es Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Anionen und Kationen mit Wasser in dem Zweiphasensystem gibt, welche das unterschiedlich resultierende System mit verschiedenen stark ausgeprägten  $K_{\text{HMF}}$  erklären.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  in der Kombination mit  $\text{Cl}^-$  führen zu ähnlich entmischten Systemen und guten bis sehr guten ( $K_{\text{HMF}} \geq 17$ ) Verteilungskoeffizienten, ohne dabei einem ersichtlichen Trend wie dem Ionenradius zu folgen. In der Literatur wird beschrieben, dass der Ionenradius einen Einfluss auf den Aussalzungseffekt erzielt. Dabei haben Anionen wie  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  einen größeren Einfluss auf die Aussalzung als zum Beispiel  $\text{Li}^{+[84]}$ . Durch die Kombination von  $\text{Al}^{3+}$  mit  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{NO}_3^-$  resultieren besser entmischte Systeme mit  $R_{\text{res}} = 0,63$  und  $0,77$  und sehr hohen Verteilungskoeffizienten mit  $K_{\text{HMF}} = 86$  und  $38$ . Daraus lässt sich ableiten, dass mehrwertige Ionen einen verstärkten Einfluss auf die Aussalzung und den resultierenden  $K_{\text{HMF}}$  haben als einwertige Ionen. Das gute Ergebnis von  $\text{AlCl}_3$  ist dabei von besonderem Interesse. Es ist denkbar, dass  $\text{AlCl}_3$ , wie bereits beschrieben, sowohl als Trennsalz als auch als Katalysator in der Dehydratisierung von Glucose eingesetzt werden kann.

Die Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Salze auf die Phasenentmischung und die Verteilung von HMF im System Wasser/HFIP/Salz haben gezeigt, dass durch eine geschickte Kombination von Kation und Anion sowohl die Entmischung als auch die Verteilung stark beeinflusst werden kann. Das bis hier untersuchte NaCl bietet eine gute Kombination aus Entmischung und Extraktion und wird deshalb auch weiter für folgende Untersuchungen zur Dehydratisierung von Fructose eingesetzt.

### 5.1.6 Weitere Substanzen und deren Verteilungskoeffizienten

Das zweiphasige System Wasser/HFIP/HCl soll als mögliches Reaktions- und Extraktionssystem für die säurekatalysierte Dehydratisierung von Kohlenhydraten fungieren. Wie sich gezeigt hat wird HMF, als Produkt der Reaktion, sehr gut von HFIP aus Wasser extrahiert (*Kap. 5.1.3*). Darüber hinaus ist entscheidend, wie sich Edukte und potenzielle Nebenprodukten in dem Zweiphasensystem verteilen. Die Verteilungskoeffizienten von Fructose, Glucose und Saccharose als mögliche Edukte und von Lävulinsäure und Ameisensäure als auftretende Nebenprodukte sind ebenso wichtig wie der von HMF. Sollte der Verteilungskoeffizient für Fructose groß sein, so dass sie sich hauptsächlich in der HFIP-Phase aufhält, wird die Umsetzung in der wässrigen Phase erschwert. Für die Edukte wäre es also von Vorteil, wenn die Extraktion möglichst schlecht und der Verteilungskoeffizient sehr klein ist. Zur Untersuchung wurde eine Modelllösung (wässrige Phase/HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$ ) mit der jeweiligen Substanz ( $c = 100 \text{ mmol/L}$ ) und NaCl ( $c = 80 \text{ g/L}$ ) zur Phasentrennung versetzt und die jeweilige Konzentration in den einzelnen Phasen bestimmt. *Tabelle 16* zeigt verschiedene

mögliche Edukte und Produkte und die erzielten Verteilungskoeffizienten im System Wasser/HFIP/NaCl ( $R_{\text{eing}} = 1$ ).

**Tabelle 16** Verteilungskoeffizienten verschiedener Substanzen im zweiphasigen System Wasser/HFIP ( $c(\text{Substanz}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase, HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$ ,  $c(\text{NaCl}) = (80 \text{ g/L})$  und RT).

Substanz	Verteilungskoeffizient
HMF	40
Fructose	0,15
Glucose	0,07
Saccharose	0,04
Lävulinsäure	14
Ameisensäure	0,9

HFIP weist nur eine sehr geringe Affinität für Fructose, Glucose und Saccharose auf. Dies spiegelt sich in den sehr kleinen Werten für die Verteilungskoeffizienten wieder. Die Verteilungskoeffizienten liegen bei 0,04-0,15, was bedeutet, dass der Hauptteil (> 90 %) der jeweiligen Substanz in der wässrigen Phase gelöst ist und alle drei Zucker somit für den Einsatz in der säurekatalytischen Dehydratisierung im Zweiphasensystem (Wasser/HFIP) geeignet sind. Die möglichen Nebenprodukte Lävulinsäure und Ameisensäure verhalten sich unterschiedlich. Die Ameisensäure verteilt sich etwa zu gleichen Anteilen in der wässrigen und HFIP-Phase, wohingegen die Lävulinsäure mit einem Verteilungskoeffizienten von 14 doch deutlich von HFIP extrahiert wird.

Die Extraktion muss hier auf verschiedene Aspekte zurückzuführen sein. Die Löslichkeit der Substanzen in den zwei Phasen spielt eine entscheidende Rolle. Während HMF sehr gut in HFIP löslich ist sind Fructose und Glucose nur schwer in HFIP löslich was zum Verbleib in der wässrigen Phase führt. Alle hier untersuchten Moleküle verfügen über funktionelle Gruppen (Alkohol, Aldehyd, Keton und/oder Säure), über welche sich Wasserstoffbrückenbindungen bilden lassen. HFIP verfügt über ausgeprägte H-Brücken Donoreigenschaften und ist damit für die Bildung von H-Brücken zu den zu extrahierenden Substanzen gut geeignet. Es wird allerdings eine bevorzugte Wechselwirkung von HFIP mit hydrophoben Molekülteilen beschrieben. So dass Moleküle mit überwiegend hydrophilen Anteilen in die wässrige Phase und Moleküle, welche auch hydrophobe Molekülteile aufweisen, vermehrt in die HFIP-Phase übergehen (Kap. 3.3.1). So lässt sich die geringe Extraktion der Zucker und die höhere Extraktion von Lävulinsäure gegenüber Ameisensäure erklären.

### 5.1.7 Weitere fluorierte Extraktionsmittel als Alternativen zu HFIP

Neben HFIP wird in der Literatur oft Trifluorethanol (TFE), welches vergleichbare Eigenschaften zu HFIP hat, als fluorierter Alkohol beschrieben und eingesetzt. TFE wird vor

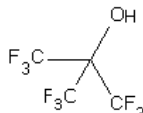
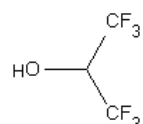
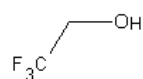
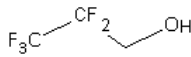
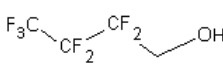
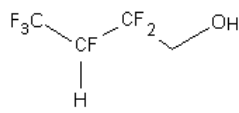


allem als Lösungsmittel oder Co-Lösungsmittel in Synthesen oder als Additiv<sup>[124]</sup> eingesetzt und ist ebenso kein typisches Extraktionsmittel und wird auch in keinem Zusammenhang mit der Extraktion von HMF beschrieben.

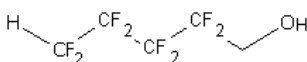
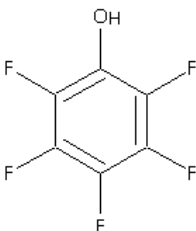
Neben TFE sollen weitere fluorierte Alkohole mit einer höheren Anzahl  $\text{CF}_2$ - bzw.  $\text{CF}_3$ -Gruppen oder längeren hydrophoben Resten eingesetzt und auf ihre Extraktionskapazität für HMF hin untersucht werden. Interessant sind hierbei die Substanzen, bei denen es durch eine stärkere Hydrophobie zu spontaner Entmischung kommt. Hierbei wäre die Zugabe von NaCl oder anderen Elektrolyten nicht nötig, um ein Zweiphasensystem zu generieren.

Zur Untersuchung ihrer Extraktionseigenschaften für HMF wird eine HMF-Lösung (100 mmol/L) im Volumenverhältnis  $R_{\text{eing}} = 1$  mit dem entsprechenden fluorierten Lösungsmitteln (Tabelle 17) versetzt. Bei HFIP und TFE kommt es zu keiner spontanen Entmischung und die erforderliche Phasentrennung wird durch die Zugabe von NaCl (180 g/L) induziert. Bei allen weiteren getesteten Lösungsmitteln wird kein Salz oder anderer Zusatz hinzugegeben.

**Tabelle 17** Abkürzungen, Strukturformeln und Siedepunkte (Sdp) verschiedener fluorierte Alkohole sowie die Extraktionskapazität für HMF (wässrige Phase/fluoriertes LM,  $R_{\text{eing}} = 1$ ,  $c(\text{HMF}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase und RT). Dargestellt sind der resultierende  $K_{\text{HMF}}$  und das resultierende Phasenvolumenverhältnis ( $R_{\text{res}}$ ).

Fluorierte Alkohol	Abkürzung	Strukturformel	Sdp [°C]	$K_{\text{HMF}}$	$R_{\text{res}}$
Nonafluor-tert-butylalkohol	NFBA		45	32	0,43
Hexafluorisopropanol	HFIP		59	64	0,7
Trifluorethanol	TFE		75	12	0,6
Perfluoropropanol	Pfprop		80	6	1
Heptafluorbutanol	Hfb		96	5	1
Hexafluorbutanol	Hexfb		114	11	1

Fortsetzung Tabelle 17

Fluorierter Alkohol	Abkürzung	Strukturformel	Sdp [°C]	$K_{\text{HMF}}$	$R_{\text{res}}$
Octafluopentanol	OFP		140	7	1
Pentafluorphenol	PFP		143	12	0,25

Es wird deutlich, dass alle hier untersuchten fluorierten Lösungsmittel sich als potentielle Extraktionsmittel für HMF eignen. Es werden Verteilungskoeffizienten von 5 - 64 bei verschieden stark entmischten Systemen ( $R_{\text{res}} = 0,25 - 1$ ) erhalten. Unter der Verwendung von HFIP und TFE, mit der Zugabe von NaCl (180 g/L), resultieren ähnlich stark entmischte Zweiphasensysteme. Allerdings gibt es deutliche Unterschiede in der Verteilung von HMF in den Systemen. Unter der Verwendung von HFIP wird ein  $K_{\text{HMF}} = 64$  und mit TFE nur ein  $K_{\text{HMF}} = 12$  erreicht. Der Einsatz von TFE als Extraktionsmittel bietet im Vergleich zu HFIP keine Vorteile. Neben eines höheren Siedepunktes und des geringeren  $K_{\text{HMF}}$  resultiert unter Elektrolytzugabe ein vergleichbarer Entmischungszustand. Deshalb wird TFE im Weiteren nicht näher betrachtet. Alle anderen getesteten fluorierten Alkohole zeigen eine spontane Entmischung von Wasser und haben Verteilungskoeffizienten für HMF von 6 - 12. Das Verhalten von NFBA sticht deutlich hervor. Mit spontaner Entmischung, einem  $K_{\text{HMF}} = 32$  und einem Siedepunkt von 45 °C ist es ein sehr interessantes Extraktionsmittel im Vergleich zu HFIP. Alle weiteren untersuchten fluorierten Alkohole kommen trotz der guten Entmischung auf Grund ihrer recht hohen Siedepunkte und der im Vergleich geringeren  $K_{\text{HMF}}$  nicht weiter in Betracht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Wasser/HFIP mit Zusatz von NaCl oder HCl ein sehr gut geeignetes Extraktionssystem für HMF bietet. Der hohe Verteilungskoeffizient für HMF in Kombination mit dem niedrigen Siedepunkt von HFIP bildet ein sehr gutes zweiphasiges Extraktionssystem. Dieses System stellt ein interessantes und vielversprechendes Reaktions-/Extraktionssystem für den Einsatz in der säurekatalysierten Dehydratisierung von Fructose, Glucose oder Saccharose mit in-situ-Extraktion des gebildeten HMF dar.

## 5.2 Homogen katalysierte Dehydratisierung von Kohlenhydraten

In der Literatur werden verschiedene homogene Katalysatoren für die Dehydratisierung von Fructose diskutiert. Unter der Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium und Mineralsäuren als homogene Katalysatoren werden HMF-Ausbeuten von 30–50 % erzielt<sup>[18]</sup>. Limitierend sind hierbei die sauren Reaktionsbedingungen, unter welchen HMF nicht stabil ist. Mit dem Einsatz von Extraktionsmitteln gelingt allerdings eine Steigerung der HMF-Ausbeute auf 60–80 %. Durch die Reaktion von Kohlenhydraten in der sauren wässrigen Phase in Kombination mit der in-situ-Extraktion des gebildeten HMF wird dieses geschützt und stabilisiert und damit eine Folge- oder Zersetzungsreaktion minimiert. Das Zweiphasensystem sollte dabei einige Anforderungen erfüllen, um für diese Reaktion als geeignetes Reaktions- und Extraktionssystem zu fungieren. In *Kapitel 5.1* konnten gezeigt werden, dass das System Wasser/HFIP/HMF mit Zusatz von NaCl oder HCl sowohl eine schnelle und klare Phasentrennung als auch einen guten Verteilungskoeffizient für HMF aufweist. Darüber hinaus ist HFIP durch seinen geringen Siedepunkt, seine hohe Affinität für HMF und die Eigenschaft, unter bestimmten Bedingungen ein Zweiphasensystem mit Wasser zu bilden, ein sehr gut geeignetes Extraktionsmittel für HMF.

In der Literatur ist bis jetzt kein System beschrieben bei dem Wasser als Reaktionsphase und HFIP als Extraktionsphase für die Dehydratisierung von Fructose zu HMF verwendet werden.

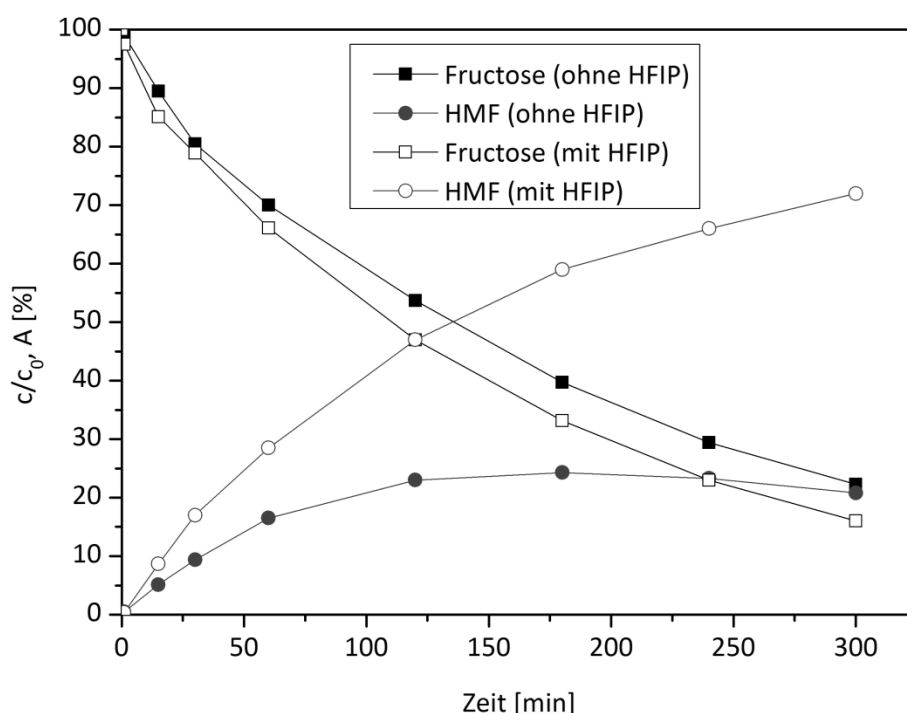
Im Folgenden wird die Dehydratisierung von Fructose zu HMF im zweiphasigen Reaktionssystem Wasser/HFIP untersucht, um zu klären, ob es ein geeignetes System für die Gewinnung von HMF darstellt. Zunächst werden Standardreaktionsbedingungen definiert, unter welchen der Einfluss von HFIP im Vergleich zum reinen Reaktionsmedium Wasser genauer betrachtet wird. Im Folgenden werden verschiedene homogene Katalysatorsäuren getestet und verschiedene Versuchsparameter variiert. Dabei wird der Einfluss der Reaktionstemperatur, der Elektrolytzugabe, der Rührgeschwindigkeit, des Phasenverhältnisses und der Fructosekonzentration zur Optimierung der Ergebnisse für den Fructoseumsatz und die HMF-Ausbeute näher betrachtet. Weiterhin wird neben der Durchführung im Batch-Betrieb die Dehydratisierung unter optimierten Bedingungen mit der Fed-Batch-Methode untersucht. Als kostengünstige Alternative zu Fructose wird anschließend Saccharose als Edukt in der Dehydratisierung eingesetzt. Abschließend in diesem Kapitel wird NFBA als ein alternatives fluoriertes Lösungsmittel zu HFIP im zweiphasigen Reaktionssystem in der Dehydratisierung von Fructose getestet.

### 5.2.1 Einfluss von HFIP

Es hat sich gezeigt (*Kap. 5.1.3*), dass HFIP unter bestimmten Bedingungen einen sehr hohen Verteilungskoeffizienten für HMF aufweist. Diese Voraussetzung macht es zu einem potentiellen Extraktionsmittel für HMF in der säurekatalysierten Dehydratisierung von Fructose unter der Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium sehr interessant. Um eine Phasentrennung im System Wasser/HFIP zu induzieren, wird ein Elektrolyt benötigt. Hierfür

wird zunächst Salzsäure eingesetzt, welche gleichzeitig als phasentrennender Elektrolyt und als Katalysatorsäure fungiert. Salzsäure ist neben Schwefelsäure und Phosphorsäure oft als homogene Katalysatorsäure in der Dehydratisierung von Fructose beschrieben<sup>[28-29, 48, 54, 71]</sup>.

Im Folgenden soll zunächst die mit HCl katalysierte Dehydratisierung von Fructose in Wasser als Reaktionsmedium untersucht werden. Im Vergleich dazu soll das zweiphasige System Wasser/HFIP/HCl für die Dehydratisierung von Fructose genutzt werden und dabei der Einfluss auf den Umsatz von Fructose und die erzielte HMF-Ausbeute betrachtet werden (*Abbildung 23*). Dafür werden Standardreaktionsbedingungen definiert, unter denen die Reaktion mit HFIP und ohne HFIP durchgeführt wird. Die Standardreaktionsbedingungen sind dabei  $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  (1,8 Gew.-%) bezogen auf die wässrige Phase,  $c(\text{HCl}) = 6,5 \text{ M}$ ,  $R_{\text{eing}} = 1$  bzw. ohne HFIP und  $T = 56^\circ\text{C}$ . Die Temperatur ist hierbei so gewählt, dass die Reaktion knapp unter dem Siedepunkt von HFIP ablaufen kann.



**Abbildung 23** Einfluss von HFIP in der Dehydratisierung von Fructose auf den Umsatz von Fructose und die HMF-Ausbeute ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase,  $T = 56^\circ\text{C}$ ,  $\text{HCl}$  (6,5 M) und  $R_{\text{eing}} = 1$ ).

*Abbildung 23* zeigt den Abbau von Fructose und die Bildung von HMF sowohl in wässriger einphasiger Reaktionsphase (ohne HFIP) als auch im zweiphasigen Reaktionssystem mit in-situ-Extraktion (mit HFIP). Es wird deutlich, dass durch den Einsatz von HFIP neben einem leicht beschleunigten Umsatz von Fructose, vor allem die HMF-Ausbeute deutlich gesteigert werden kann. Nach 300 min Reaktionszeit ergeben sich unter den gleichen Bedingungen für

die Reaktion ohne HFIP  $U_{\text{Fructose}} = 78 \%$ ,  $A_{\text{HMF}} = 21 \%$ ,  $S = 27\%$  und mit HFIP  $U_{\text{Fructose}} = 84 \%$ ,  $A_{\text{HMF}} = 72 \%$  und  $S = 86 \%$ . Diese Ergebnisse spiegeln den positiven Einfluss von HFIP auf den Fructoseumsatz und die Stabilisierung des HMF in der Extraktionsphase wider. Neben HMF werden Ameisensäure (AS) und Lävulinsäure (LS) als Nebenprodukte gebildet, welche in dem Diagramm aus Übersichtsgründen nicht dargestellt sind. Ohne HFIP sind es  $A_{\text{AS/LS}} = 38 \%$  und mit HFIP lediglich  $A_{\text{AS/LS}} = 10 \%$ . Neben Ameisensäure und Lävulinsäure ist trotz nahezu vollständiger Extraktion von HMF die Bildung von weiteren Nebenprodukten wie Huminen möglich. Durch die nicht vollständige Entmischung von der wässrigen Phase und HFIP ist ein geringer Anteil HCl in der HFIP-Phase enthalten. Bedingt durch die Anwesenheit der Säure ist deshalb eine Weiterreaktion oder Zersetzung des gebildeten HMF in der HFIP-Phase in geringem Maße denkbar. Die Abbaureaktion von HMF in der HFIP-Phase ist hier nicht weiter untersucht worden und spielt für diese Betrachtung auch nur eine untergeordnete Rolle. Unter der Verwendung von HFIP und dem resultierenden Zweiphasensystem mit nicht vollständiger Entmischung kommt es zu einer leichten Aufkonzentrierung von Fructose in der wässrigen Phase. Diese Aufkonzentrierung in Kombination mit dem Einfluss von HFIP als schwache Säure erklärt den etwas höheren Fructoseumsatz unter Einsatz von HFIP. Unter Verwendung von HFIP als Extraktionsphase wird das gebildete HMF direkt extrahiert und stabilisiert. Somit werden Folge- oder Abbaureaktionen von HMF in der sauren wässrigen Phase weitestgehend unterbunden und es kann eine deutlich bessere HMF-Ausbeuten erreicht werden. Mit dem Einsatz von HFIP wird hier die fast 3,5 fache Menge HMF im Vergleich zur Reaktion ohne HFIP gebildet. Die Extraktion ist dabei auf eine Kombination der hohen Affinität von HFIP gegenüber HMF, dem Aussalzungseffekt und einer Komplexbildung von HMF durch HFIP, bedingt durch die starken Wasserstoffbrücken-Donor-Eigenschaften von HFIP, zurückzuführen.

In der Literatur wird Methylisobutylketon (MIBK) oft als Extraktionsmittel für HMF in der Dehydratisierung von Fructose beschrieben. In dieser Arbeit konnte bestätigt werden, dass MIBK typischerweise deutlich geringere Verteilungskoeffizienten für HMF von 1-1,5 (*siehe Kap. 5.1.3.2*) als HFIP erzielt. Diese Tatsache führt dazu, dass unter der Verwendung von MIBK als Extraktionsmittel unter den Standardreaktionsbedingungen im Vergleich zur einphasigen, wässrigen Reaktionsphase lediglich eine geringe Steigerung der HMF-Ausbeute auf 30 % bei gleichem Fructoseumsatz zu erreichen ist<sup>[152]</sup>. Mit der Verwendung von HFIP als Extraktionsmittel ist demnach eine deutlich höhere Ausbeutensteigerung möglich. In *Tabelle 18* sind die Fructoseumsätze (U), die erzielten HMF-Ausbeuten (A) und die entsprechenden Selektivitäten (S) der drei Reaktionssysteme, wässrige Reaktionsphase ohne Extraktion und mit Extraktion durch MIBK oder HFIP, dargestellt.

**Tabelle 18** Ergebnisse der Dehydratisierung von Fructose zu HMF in saurer wässriger Reaktionsphase und in Kombination mit Extraktion des gebildeten HMF in MIBK oder HFIP ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase,  $T = 56^\circ\text{C}$ ,  $\text{HCl}$  (6,5 M) und  $R_{\text{eing}} = 1$ ).

Reaktionssystem	U [%]	A [%]	S [%]
Wässrige Reaktionsphase/keine Extraktionsphase	78	21	27
Wässrige Reaktionsphase/MIBK-Extraktionsphase <sup>[152]</sup>	80	30	38
Wässrige Reaktionsphase/HFIP-Extraktionsphase	84	72	86

Tabelle 18 zeigt die deutliche Steigerung der HMF-Ausbeute und Selektivität unter der Verwendung von HFIP im Vergleich zur wässrigen Reaktionsphase ohne Extraktion und im Vergleich zum in der Literatur oft eingesetzten MIBK.

Román-Leshkov et al.<sup>[42 a,b]</sup> setzten verschiedenen MIBK und MIBK/2-Butanol Mischungen als Extraktionsphasen für die Dehydratisierung von Fructose ein. Die gewählte Reaktionstemperatur lag dabei mit  $180^\circ\text{C}$  deutlich höher, als die hier untersuchte Temperatur von  $56^\circ\text{C}$ . Als Katalysatorsäure diente ebenfalls  $\text{HCl}$  (0,25 M). Die eingesetzte Fructosemenge betrug 30 Gew.-%, was einer höheren Fructosekonzentration als der hier untersuchten 1,8 Gew.-% entsprach. Dabei wird in den Beschreibungen von Román-Leshkov et al. nicht ganz deutlich, wie die Fructoselösung tatsächlich eingesetzt wurde. Es ist fraglich ob die Lösung als 30 Gew.-% Fructoselösung vorgelegt wird oder aber über den Reaktionsverlauf kontinuierlich zugegeben wird. Nach 3 min Reaktionszeit konnten Román-Leshkov et al. in Wasser einen Umsatz von 50 % und eine Selektivität von 51 % erzielen. Durch die Zugabe von MIBK ( $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 1,51$ ) konnte der Umsatz auf 91 % und die Selektivität auf 60 % gesteigert werden. Der Verteilungskoeffizient entspricht mit 0,9 dem in der vorliegenden Arbeit ermittelten  $K_{\text{HMF}}$  mit MIBK von etwa 1 und liegt deutlich unter dem hier mit HFIP erzielten  $K_{\text{HMF}}$  von 16. Durch den Einsatz einer größeren Menge MIBK ( $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 3,13$ ) wurde in den Untersuchungen von Román-Leshkov et al. ein geringerer Umsatz von 75 % erhalten wohingegen die Selektivität auf 73 % verbessert werden konnte. Mit einem Extraktionsmittelgemisch aus MIBK/2-Butanol (7:3) ( $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 3,68$ ) konnten noch einmal sowohl der Umsatz auf 86 % als auch die Selektivität auf 80 % gesteigert werden.

Beim Vergleich der Literaturdaten<sup>[42 a,b]</sup> mit den in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnissen unter Verwendung von HFIP wird deutlich, dass bei geringerer Reaktionstemperatur und deutlich weniger Extraktionsmittel mit einem Umsatz von 84 % und einer Selektivität von 86 % ein besseres Ergebnis erzielt werden kann.

#### 5.2.1.1 Charakteristischer Farbverlauf der Extraktionsphase

HMF ist eine farblos bis gelbliche, kristalline Substanz. Durch die Bildung von HMF aus Fructose mit  $\text{HCl}$  als Katalysatorsäure und dem Auftreten von farbigen Zwischen- und/oder

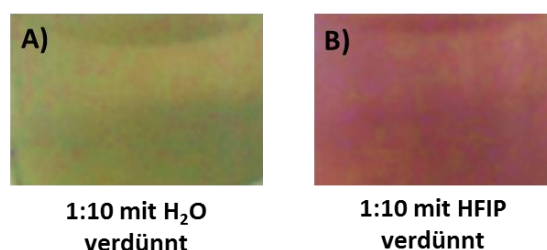
Nebenprodukten kommt es zu einem charakteristischen Farbverlauf der Reaktionslösung über die Reaktionszeit (*Abbildung 24*).



**Abbildung 24** Typischer Farbverlauf der HFIP-Extraktionsphase in der Dehydratisierung von Fructose ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase,  $T = 56^\circ\text{C}$ ,  $\text{HCl}$  (6,5 M), HFIP und  $R_{\text{eing}} = 1$ ).

Die Farbe der Extraktionsphase hat bereits nach kurzer Reaktionszeit einen für die Bildung von HMF charakteristischen Gelbton<sup>[102]</sup>. Im weiteren Verlauf kommt es durch einen zunehmenden Rotanteil zu einer Farbvertiefung von orange über hellrot bis hin zu dunkelrot. Die Farbgebung ist auf verschiedene Effekte zurückzuführen. Einerseits wird bei der Reaktion unter Verwendung von  $\text{HCl}$  als Katalysatorsäure neben HMF auch das chlorierte HMF, CMF (Chlormethylfurfural)<sup>[61]</sup> gebildet (*Kap. 3.2.1.1*), welches gelöst in HFIP einen rot-lila Farbton aufweist. Zusätzlich wird ein gewisser Anteil Humine oder Polymere gebildet, welche durch ihre braun-schwarz Färbung<sup>[153]</sup> zu einer Verdunkelung der Lösung führen. Während in der Literatur einige Strukturen von resultierenden Huminen aus der sauer katalysierten Umsetzung von Glucose, Fructose und HMF diskutiert werden<sup>[153]</sup>, erweist sich die Abtrennung immer noch als schwierig. Neben der hohen Löslichkeit von Polymeren in HFIP führen die aufwendige Isolierung und die noch nicht geklärten Strukturen der gebildeten Humine in HFIP dazu, dass diese in der vorliegenden Arbeit weder qualifiziert noch quantifiziert werden. Im Folgenden soll jedoch das gebildete Zwischenprodukt CMF näher untersucht werden.

Das als Zwischenprodukt gebildete CMF wird unter einfachen Bedingungen zu HMF umgewandelt<sup>[61]</sup>. Hierbei reicht das Lösen von CMF unter Raumtemperatur in Wasser aus, um HMF zu generieren. Der Einfluss von Wasser auf das in der Umsetzung von Fructose in Anwesenheit von HFIP entstehende CMF soll im Folgenden näher betrachtet werden. Die dunkelrote Endprobe (*aus dem Versuch 5.2.1*) wird zum einen mit Wasser (1:10) (A) und zum anderen mit HFIP (1:10) (B) verdünnt. In *Abbildung 25* sind die resultierenden Lösungen abgebildet.



**Abbildung 25** Farbe der HFIP-Phase nach der Verdünnung. A) 1:10 mit Wasser (gelb) und B) 1:10 mit HFIP (rot).

Durch das Verdünnen einer realen Probe, der HFIP-Phase aus der Dehydratisierung von Fructose, mit Wasser oder HFIP resultieren zwei verschieden farbige Lösungen (*Abbildung 25*). Beim Verdünnen mit Wasser resultiert eine gelbe Lösung und beim Verdünnen mit HFIP bleibt die rote Farbe erhalten. Durch die Verdünnung mit Wasser wird das enthaltene CMF vermutlich unter Hydrolyse zu HMF umgewandelt und die Rotfärbung verschwindet. Es resultiert eine gelbe klare Lösung *Abbildung 25 (A)*. Durch die Verdünnung mit HFIP wird das CMF weiter stabilisiert und die Rotfärbung bleibt erhalten *Abbildung 25 (B)*.

Zur Unterstützung dieser These wird CMF bei Raumtemperatur in Wasser und in HFIP gelöst, im Anschluss mit Wasser oder HFIP verdünnt und mittels Ionenchromatographie der Chloridgehalt der jeweiligen Proben gemessen.

**Tabelle 19** Chloridgehalt von Chlormethylfurfural-Lösungen (CMF) mit HFIP oder Wasser als Lösungsmittel.

	c(CMF) [g/L]	Verdünnung	c(Cl⁻) [mg/L]
1	4,4 in HFIP	1:100 mit HFIP	0,8
2	4,4 in HFIP	1:100 mit H <sub>2</sub> O	9
3	4,6 in H <sub>2</sub> O	1:100 mit H <sub>2</sub> O	9,6

In der reinen CMF-HFIP-Probe (*Tabelle 19, 1*) kann nur ein geringer Chloridgehalt (0,8 mg/L) nachgewiesen werden, wohingegen sowohl in der mit Wasser verdünnten HFIP-Probe (*Tabelle 19, 2*) als auch in der reinen wässrigen Probe (*Tabelle 19, 3*) die gesamte theoretisch mögliche Chloridmenge aus dem CMF in ionischer Form vorliegt. Es ist davon auszugehen, dass das CMF unter Abspaltung von Chlorid in HMF umgewandelt wurde. Die Proben werden zusätzlich über HPLC-Analytik vermessen. HMF ist hierbei als einzige Substanz nachzuweisen. Das in der Dehydratisierung von Fructose als Zwischenprodukt gebildete CMF sollte unter den hier angewendeten analytischen Bedingungen, der Verdünnung der HFIP-Proben mit Wasser und Vermessung im wässrigen HPLC System bei 60 °C, komplett zu HMF umgewandelt werden. Darüber hinaus kann durch einfache Zugabe von Wasser zur HFIP-Phase das gebildete CMF in HMF umgewandelt werden. Damit hat die Bildung von CMF als Zwischenprodukt keinen Einfluss auf die Endausbeute von HMF und wird aus diesem Grund

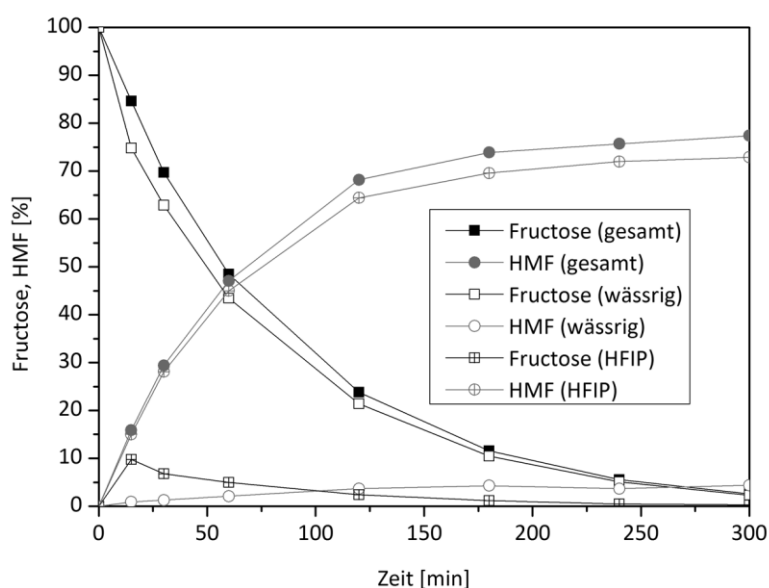


im weiteren Verlauf der Arbeit nicht weiter berücksichtigt. Bei der Angabe von HMF-Ausbeuten wird die über HPLC ermittelte Konzentration für HMF angegeben.

Mascal et al.<sup>[60]</sup> haben die Herstellung von CMF untersucht. Sie beschreiben die Umsetzung von Zuckern, Cellulose oder cellulosehaltiger Biomasse mit HCl in einem biphasischen Reaktionssystem ( $\text{HCl}_{\text{aq}}/1,2\text{-Dichlorethan}$ ). Die erzielten CMF-Ausbeuten liegen bei 70-90 %. Anschließend führten sie Untersuchungen zur Umsetzung von CMF zu HMF, Lävulinsäure und Lävulinester durch. Durch einfache Hydrolyse (kochendes Wasser für 30 s) konnte das gewonnene CMF zu HMF ( $A_{\text{HMF}} = 86 \%$ ) umgesetzt werden<sup>[61]</sup>.

#### 5.2.1.2 Verteilung von Fructose, HMF und Nebenprodukten

In dem System Wasser/HFIP/HCl findet, wie bereits in *Kapitel 5.1.2* diskutiert, keine vollständige Entmischung der wässrigen Reaktionsphase von der organischen Extraktionsphase statt. Daraus resultiert, dass sich während der Dehydratisierung von Kohlenhydraten immer ein geringer Anteil Edukt (Fructose, Glucose oder Saccharose) im Wasseranteil in der Extraktionsphase sowie ein geringer Anteil Produkt (HMF oder Nebenprodukte) im HFIP-Anteil in der wässrigen Reaktionsphase befindet. Um dies zu verdeutlichen, ist im Folgenden eine typische Verteilung von Fructose und HMF in den jeweiligen Phasen über einen Reaktionsverlauf exemplarisch dargestellt (*Abbildung 26*).



**Abbildung 26** Typische Verteilung von Fructose und HMF im Zweiphasensystem (Wasser/HFIP) während der Dehydratisierung von Fructose zu HMF unter Standardreaktionsbedingungen ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 56^\circ\text{C}$ ,  $\text{HCl} (6,5 \text{ M})$ , HFIP und  $R_{\text{eing}} = 1$ ).

Es wird deutlich, dass sich der Hauptanteil von Fructose über den gesamten Reaktionsverlauf in der wässrigen Phase und der Hauptanteil von HMF in der HFIP-Phase befinden. Auf Grund

des nicht vollständig entmischten Systems sind ein geringer Teil der Fructose in der HFIP-Phase und ein geringer Teil HMF in der wässrigen Phase gelöst. Der Verteilungskoeffizient unter Reaktionsbedingungen beträgt hier für Fructose  $K_{\text{Fructose}} = 0,06 - 0,08$  und für HMF  $K_{\text{HMF}} = 11 - 14$ . Unter Einsatz der Modelllösung HFIP/Wasser/NaCl/HMF konnten für HMF höhere Verteilungskoeffizienten mit  $K_{\text{HMF}} = 23$  (mit  $c(\text{NaCl}) = 80 \text{ g/L}$  und  $T = 56 \text{ °C}$ ) ermittelt werden (Kap. 5.1.3.1).

Die unterschiedlichen erzielten Verteilungskoeffizienten unter der Verwendung von NaCl oder HCl als Elektrolyt könnte dabei auf den Einfluss der Säure zurück zu führen sein. Durch die Reaktion von Alkoholen mit starken Säuren kann es zur Bildung von Oxoniumionen kommen<sup>[154]</sup>. Durch eine Protonierung der OH-Gruppe im HFIP werden eine Wechselwirkung und damit die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit einem HMF-Molekülen erschwert und es resultiert ein etwas geringerer Verteilungskoeffizient für HMF. Betrachtet man allerdings die tatsächlich extrahierte Menge an HMF wird jedoch deutlich, dass der Unterschied zwischen  $K_{\text{HMF}} = 11-14$  (unter Reaktionsbedingungen mit HCl) und  $K_{\text{HMF}} = 23$  (Modelllösung mit NaCl) nicht sehr gravierend ist (vgl. *Abbildung 19*) und dieser Effekt nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint. Bei einem  $K_{\text{HMF}} = 23$  wird 96 % des HMF in die HFIP-Phase extrahiert. Unter Erreichen eines  $K_{\text{HMF}} = 11 - 14$  werden 94 – 95 % der gebildeten HMF-Menge in die HFIP-Phase extrahiert, womit eine hohe Extraktion und damit eine Stabilisierung des gebildeten HMF über den Reaktionszeitraum gewährleistet ist. Diese Werte für  $K_{\text{HMF}}$  sind für weitere Untersuchungen in diesem System unter Reaktionsbedingungen ebenfalls zu erwarten.

Im weiteren Verlauf der Arbeit ist als Ergebnis für den Fructoseumsatz und die HMF-Ausbeute immer die Summe sowohl von Fructose als auch von HMF aus beiden Phasen dargestellt.

### 5.2.2 Übersicht getesteter homogener Katalysatorsäuren

Neben HCl werden in der Literatur zahlreiche andere Katalysatorsäuren in der Dehydratisierung von Fructose beschrieben. Typischerweise werden weitere anorganische Säuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure auf Grund ihrer guten Verfügbarkeit, den geringen Kosten und den hohen erzielten HMF-Ausbeuten eingesetzt<sup>[155]</sup>. Darüber hinaus finden organische Säuren wie Oxalsäure, Ameisensäure oder Essigsäure ebenso Anwendung<sup>[41]</sup>. Dabei werden unterschiedlichste Reaktionsbedingungen gewählt und in Abhängigkeit von der Säurestärke verschiedene und teilweise sehr hohe Temperaturen verwendet.

Hier soll untersucht werden, wie sich verschiedene Säuren verhalten bzw. welchen Einfluss sie auf den Umsatz von Fructose und die Ausbeute von HMF haben. Die Säuren werden jeweils in der Dehydratisierung von Fructose sowohl im Zweiphasensystem mit HFIP als Extraktionsphase als auch im Einphasensystem mit Wasser als Lösungsmittel eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, dass weitestgehend die Standardbedingungen

angewendet werden können. Neben den eingesetzten Katalysatorsäuren sind *Tabelle 20* die verwendeten Reaktionstemperaturen, die eingesetzten Säurekonzentrationen und die Ergebnisse zum Umsatz von Fructose (U) und zur Selektivität (S) der einzelnen Reaktionen zu entnehmen.

**Tabelle 20** Dehydratisierung von Fructose unter Einsatz verschiedener homogener Katalysatorsäuren (c(Fructose) = 100 mmol/L (1,8 Gew.-%), t = 300 min, T = 56 °C oder 90 °C, HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$  oder ohne HFIP nur Wasser als Reaktionsmedium).

Katalysator- säure	T [°C]	c(Katalysator)	ohne HFIP		mit HFIP	
			U [%]	S [%]	U [%]	S [%]
HCl	56	6,5 mol/L	78	27	84	86
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56	6,5 mol/L	86	7	80	71
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	56	6,5 mol/L	17	27	25	35
HCOOH (AS)	56	6,5 mol/L + 180 g/L NaCl	-	-	0	0
(COOH) <sub>2</sub> (Oxalsäure)	90	0,9 mol/L (Löslichkeitsgrenze)	25	46	55	73

Bei den untersuchten Katalysatorsäuren, bei denen eine Reaktion unter gegebenen Bedingungen stattfindet, ist eine deutliche Steigerung der Selektivität durch den Einsatz von HFIP zu beobachten. Die besten Ergebnisse zeigt das System unter dem Einsatz von HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als homogene Katalysatorsäuren. Dabei ist mit HCl eine leichte Steigerung im Fructoseumsatz von 78 % auf 84 % zu verzeichnen und gleichzeitig eine extreme Steigerung in der Selektivität von 27 % auf 86 % zu beobachten. Eine vergleichbare Verbesserung tritt unter der Verwendung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf. Der Umsatz wird durch die Extraktion etwas verlangsamt, während die Selektivität auch hier deutlich von 7 % auf 71 % gesteigert werden kann. Unter dem Einsatz von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ist ebenfalls eine Steigerung sowohl im Umsatz als auch in der Selektivität zu beobachten. Die im Vergleich zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und vor allem HCl geringere Säurestärke von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> führt allerdings insgesamt, unter den hier untersuchten Reaktionsbedingungen, zu einem schlechteren Ergebnis. Des Weiteren wurde Ameisensäure (AS), welche als mögliches Nebenprodukt in der Dehydratisierung von Fructose auftritt, als Katalysatorsäure eingesetzt. Allerdings wurde hierfür im zweiphasigen System unter den hier verwendeten Bedingungen kein Fructoseumsatz beobachtet. Hier ist die Temperatur wahrscheinlich nicht ausreichend hoch gewesen. Üblicherweise werden unter der Verwendung von Ameisensäure als Katalysatorsäure Temperaturen über 150 °C gewählt. Der Vergleichsversuch ohne HFIP wurde in diesem Fall nicht mehr durchgeführt. Auch unter der Verwendung von Oxalsäure (OS), welche in der Literatur zu guten Ergebnissen<sup>[35, 39]</sup> führt, konnte unter dem Einsatz von HFIP eine deutliche Steigerung im Umsatz und der Ausbeute verzeichnet werden. Allerdings musste hierbei unter höherer Temperatur gearbeitet werden, da die Katalysatorkonzentration geringer gewählt wurde, um unterhalb der Löslichkeitsgrenze von Oxalsäure in Wasser zu bleiben.

In der Literatur ist in den anfänglichen Untersuchungen zur Umsetzung von Fructose zu HMF häufig Oxalsäure als Katalysatorsäure eingesetzt worden. Unter anderem hat Südzucker ein Verfahren patentiert, bei dem Fructose mit Oxalsäure (2 mol %) bei 135 - 142 °C für 130 min in Wasser umgesetzt wird. Dabei resultieren ein Umsatz von 62 % und eine HMF-Selektivität von 55 %<sup>[29]</sup>.

Kuster und Temmink<sup>[58]</sup> erhielten unter der Verwendung von Ameisensäure als Katalysator bei 175 °C, 50 bar, bei pH  $\approx$  3, Wasser als Lösungsmittel und einer Reaktionszeit von 1 h HMF-Ausbeuten von 50 - 60 % mit 80 - 100 % Selektivität.

Wesentlich häufiger findet man in der Literatur Untersuchungen zum Einsatz von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und vor allem HCl als Katalysatorsäure in der Dehydratisierung von Fructose. Unter der Verwendung von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Katalysatorsäure werden bei Temperaturen von 240 - 260 °C und 4-16 mol % Säure HMF-Ausbeuten von 40 % beschrieben<sup>[62]</sup>. Antal et al.<sup>[28]</sup> führten unter vergleichbarer Temperatur (250 °C) die Dehydratisierung von Fructose (0,05 M) mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 mM) bei 340 bar durch und erzielten einen Umsatz von 95 % mit einer HMF-Ausbeute von 50 %.

Bei deutlich mehr Untersuchungen im wässrigen Reaktionssystem wurde HCl als Katalysatorsäure eingesetzt. Kuster et al.<sup>[48, 57-58]</sup> beschreiben bereits 1977 den Einsatz von HCl (0,25-2 M) bei 95°C Reaktionstemperatur in der Dehydratisierung von Fructose. Die höchste erzielte HMF-Ausbeute lag bei etwa 30 % und die höchste Selektivität bei 60 %. Neben den einphasigen Reaktionssystemen findet HCl oft Anwendung in zweiphasigen Systemen. Dabei werden als Extraktionsphase häufig Mischungen von organischen Lösungsmitteln eingesetzt. Román-Leshkov et al.<sup>[42 a,b]</sup> setzten als Reaktionsphase H<sub>2</sub>O/DMSO (7:3) Gemische ein und nutzen als Extraktionsphase MIBK/2-Butanol-Gemische. Die Reaktionen wurden bei 180 °C durchgeführt und es resultierten Umsätze zwischen 89-92 % mit Selektivitäten von 77-85 %. Später untersuchten sie den Einfluss von NaCl und den Effekt der Aussalzung. Damit konnte DMSO aus der wässrigen Phase weggelassen werden und als Reaktionsphase diente eine 35 % NaCl-Lösung und als Extraktionsphase 1-Butanol, 2-Butanol, MIBK oder 1-Hexanol. Unter dem Einsatz von HCl und bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C konnte ein Umsatz von 64-78 % mit Selektivitäten von 72-84 % erreicht werden<sup>[107]</sup>.

Die entscheidenden Vorteile des hier untersuchten Systems im Vergleich zur Literatur, ist die hier verwendete niedrige Reaktionstemperatur von 56 °C in Kombination mit der sehr guten Extraktion des gebildeten HMF und des niedrigen Siedepunkts von HFIP.

Unter der Verwendung von Salzsäure als Katalysator im zweiphasigen Reaktionssystem, wurden in der vorliegenden Arbeit die besten Ergebnisse erzielt. Daraus resultiert, dass weitere Optimierungsversuche unter Verwendung von HCl und Variation verschiedener Versuchsparameter im Folgenden durchgeführt werden.

### 5.2.3 Herstellung von HMF aus Fructose

Durch die Variation verschiedener Versuchsparameter werden in der Literatur deutliche Unterschiede in den Reaktionszeiten, dem Fructoseumsatz, der Ausbeute und den Selektivitäten in der Dehydratisierung von Fructose beschrieben<sup>[13, 18, 156]</sup>. Neben der Variation des Katalysators, sollen hier am System Wasser/HFIP/Fructose/HCl weitere Versuchsparameter, wie der Einfluss der Reaktionstemperatur, der Fructosekonzentration und des Phasenvolumenverhältnisses, näher untersucht werden.

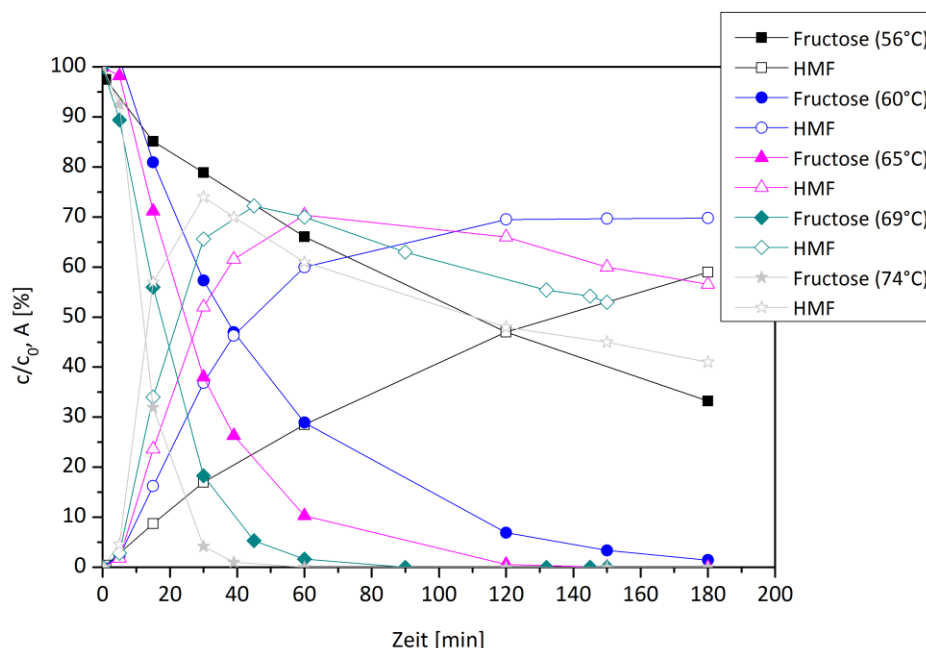
Darüber hinaus soll der Einfluss des Aussalzungseffektes näher betrachtet werden. Dieser kann zu veränderten Extraktions- und Entmischungseffekten im zweiphasigen Reaktionssystem führen, wodurch der Umsatz und die Selektivität beeinflusst werden können.

In zweiphasigen Systemen haben die Durchmischung und damit die Größe der Kontaktfläche zwischen Reaktions- und Extraktionsphase einen entscheidenden Einfluss auf die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Extraktion<sup>[157]</sup>. Durch Variation der Rührgeschwindigkeit kann die Durchmischung der Reaktions- und Extraktionsphase und damit der Stoffübergang beeinflusst und reguliert werden. Diese Untersuchung mit Betrachtung des Einflusses auf Umsatz und Selektivität soll ebenso Bestandteil dieser Arbeit sein.

#### 5.2.3.1 Temperatureinfluss

In der Literatur wird in einem zweiphasigen Reaktions- und Extraktionssystem mit einer wässrigen Reaktionsphase und einer organischen Extraktionsphase die Herstellung von HMF aus Fructose üblicherweise bei Temperaturen zwischen 140 °C und 200 °C durchgeführt<sup>[13, 18]</sup>. In einphasigen Systemen liegt die Reaktionstemperatur in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bei 80 °C bis 160 °C. Dabei ist bekannt, dass die Reaktionstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf den Umsatz, die Ausbeute und die Stabilität des Produktes in der Reaktionslösung hat. Kuster<sup>[41]</sup> beschreibt dabei einen Zusammenhang zwischen der Reaktionstemperatur, der HMF-Bildungsgeschwindigkeit, der HMF-Konzentration und der Hydrolyse von HMF. Dem Vorteil, dass HMF unter höheren Temperaturen schneller gebildet werden kann, steht der Nachteil der thermischen Instabilität von HMF bei hohen Temperaturen gegenüber.

Standardmäßig wird in dieser Arbeit für die Dehydratisierung von Fructose im System Wasser/HFIP/HCl eine deutlich geringere Reaktionstemperatur von 56 °C gewählt. Dabei wird nach einer Reaktionszeit von 300 min ein Umsatz von 84 % mit einer Selektivität von 86 % erreicht. Zur Beschleunigung der Reaktion und zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf den Fructoseumsatz und die HMF-Bildung sollen hier im Folgenden höhere Reaktionstemperaturen (56 - 74 °C) betrachtet werden (*Abbildung 27*).



**Abbildung 27** Temperatureinfluss auf den Abbau von Fructose und die HMF-Ausbeute in der Dehydratisierung von Fructose ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase, HCl (6,5 M), HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$ ,  $T = 56 - 74 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Abbildung 27 zeigt den temperaturabhängigen Abbau von Fructose und die Bildung von HMF. Wie erwartet werden mit steigender Reaktionstemperatur der Umsatz von Fructose und die Bildung von HMF beschleunigt. Bei  $56 \text{ }^\circ\text{C}$  ist nach 180 min erst 67 % Fructose umgesetzt, wohingegen mit einer Temperaturerhöhung um  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  bereits zur gleichen Zeit ein Vollumsatz erreicht ist. Beim Vergleich der Werte für die höheren Temperaturen nach 30 min wird deutlich, welchen Einfluss bereits eine Temperaturerhöhung um  $4 - 5 \text{ }^\circ\text{C}$  erzielt. Bei  $74 \text{ }^\circ\text{C}$  ist nach 30 min 95 % der Fructose umgesetzt, wohingegen bei  $69 \text{ }^\circ\text{C}$  erst 82 %, bei  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  62 %, bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  43 % und bei  $56 \text{ }^\circ\text{C}$  erst 21 % umgesetzt worden. Die erzielten HMF-Ausbeuten nach 30 min betragen bei  $74 \text{ }^\circ\text{C}$  bereits 74 %, bei  $69 \text{ }^\circ\text{C}$  66 %, bei  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  52 %, bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  37 % und bei  $56 \text{ }^\circ\text{C}$  erst 17 %. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur wird lediglich die HMF-Bildung beschleunigt, nicht aber die maximal erreichte Gesamtausbeute erhöht. Die maximal erreichte Ausbeute von HMF liegt bei allen hier untersuchten Temperaturen in diesem System zwischen 70 % und 74 %. Mit zunehmender Temperatur und dem daraus resultierenden höheren Umsatz von Fructose kommt es schneller zur Bildung von mehr HMF. Das gebildete HMF ist jedoch nicht bei jeder Temperatur in der HFIP-Phase stabil. Bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  ist sehr gut zu erkennen, dass die Ausbeute ein Maximum erreicht hat und über die gesamte weitere Reaktionszeit konstant bleibt. Bei  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  und höheren Temperaturen wird allerdings deutlich, dass diese Temperaturen dazu führen, dass das gebildete HMF abgebaut wird. Es wird zu Ameisensäure und Lävulinsäure hydrolysiert und geht vermehrt Polymerreaktionen ein, wodurch Humine gebildet werden. Soll die Reaktionszeit möglichst kurz sein, müssen also hohe Temperaturen gewählt werden. Hierbei muss die Extraktionsphase bei Erreichen des Ausbeutemaximums, schnell abgetrennt

und/oder abgekühlt werden, um das thermisch instabile HMF den Reaktionsbedingungen zu entziehen.

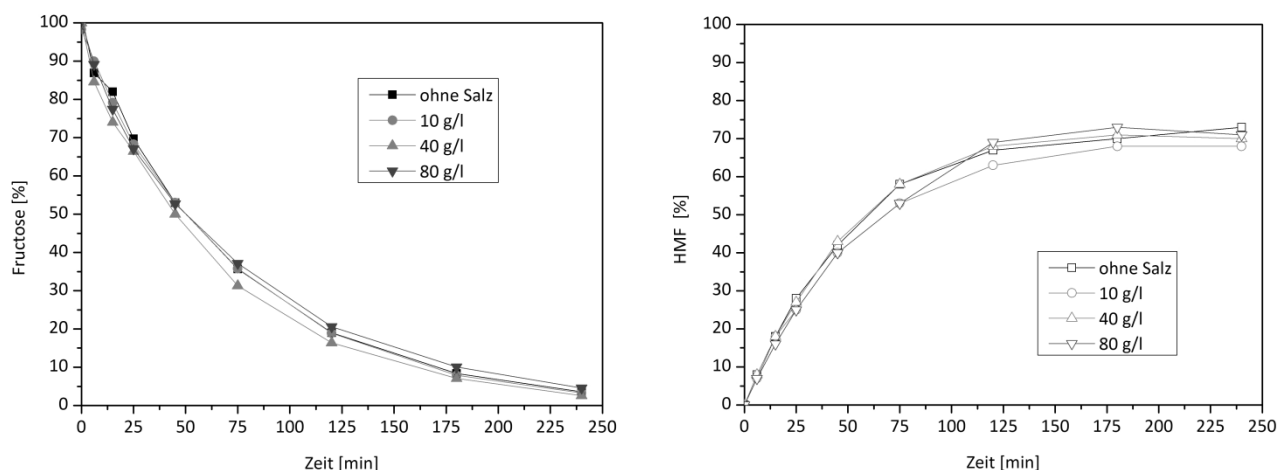
In der Literatur sind verschiedenste Bedingungen für die Dehydratisierung von Fructose in Wasser beschrieben. Bei einer Reaktionstemperatur von etwa 90 °C werden Reaktionszeiten von etwa 30-90 min angegeben<sup>[18, 57]</sup>. Durch die Steigerung der Temperatur auf etwa 200 °C kann eine Verkürzung der Reaktionszeit auf bis zu 1-3 min herbeigeführt werden<sup>[18, 42]</sup>.

Der hier zu beobachtende Trend, dass mit zunehmender Temperatur ein schnellerer Fructoseumsatz in Verbindung mit beschleunigter HMF Bildung und gleichzeitig eine geringere Stabilität des gebildeten HMF zu verzeichnen ist, entspricht den Beobachtungen in der Literatur. Die Reaktionszeit wird hier von 300 min bei 56 °C auf 40 min bei 74 °C verkürzt. Auf Grund der höheren Stabilität des gebildeten HMF bei 56 °C soll die bis hier verwendete Standardreaktionstemperatur auch für die folgenden Untersuchungen weiter verwendet werden.

#### 5.2.3.2 Salzeinfluss

In der Literatur ist ein positiver Effekt durch die Anwesenheit von NaCl in der wässrigen Reaktionsphase auf  $K_{\text{HMF}}$  und die Selektivität von HMF in der Dehydratisierung von Fructose beschrieben. Dabei kommt es in den untersuchten zweiphasigen Systemen durch Salzzugabe zur Verbesserung der HMF-Extraktion und damit zur Stabilisierung in der Extraktionsphase. Die verbesserte Extraktion wird dabei mit dem Effekt der Aussalzung begründet<sup>[84]</sup>. Ein verbesserter  $K_{\text{HMF}}$  in Abhängigkeit von NaCl konnte auch in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden (*Kap. 5.1.3*). So dass im Folgenden untersucht werden soll, ob in dem System Wasser/HFIP mit HCl als Katalysatorsäure durch eine zusätzliche Zugabe von NaCl ein vergleichbarer Effekt auftritt und eine verbesserte HMF-Extraktion und eine höhere Selektivität zu erzielen ist.

Zur Untersuchung des Einflusses von NaCl auf die HMF-Selektivität wird die Dehydratisierung von Fructose unter Standardreaktionsbedingungen durchgeführt und zusätzlich NaCl, in variierender Konzentration, hinzugegeben. In *Abbildung 28* sind der Fructoseabbau über die Zeit in Abhängigkeit von verschiedenen Salzkonzentrationen und die entsprechenden HMF-Ausbeuten dargestellt.



**Abbildung 28** Abbau von Fructose (links) und HMF-Ausbeute (rechts) in der Dehydratisierung von Fructose in Abhängigkeit von NaCl-Zugabe ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase,  $\text{HCl}$  (6,5 M), HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$ ,  $T = 56 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $c(\text{NaCl}) = 0 - 80 \text{ g/L}$ ).

Abbildung 28 zeigt sowohl den Abbau von Fructose als auch die Bildung von HMF in Abhängigkeit von der Zugabe von NaCl. Es wird deutlich, dass die Zugabe von NaCl keinen entscheidenden Einfluss auf den Fructoseumsatz hat. Dies entspricht den Erwartungen, da Fructose nicht in die HFIP-Phase extrahiert wird und dementsprechend eine Salzzugabe mit resultierender verstärkender Aussalzung keinen Einfluss auf die Verteilung von Fructose nehmen sollte. Überraschend ist allerdings, dass auch die HMF-Ausbeute durch die NaCl-Konzentration nicht signifikant beeinflusst wird. Das Ergebnis ist gegensätzlich zum in der Literatur beschriebenen Effekt, dass durch die Anwesenheit von NaCl in der wässrigen Reaktionsphase ein deutlicher Anstieg in der Selektivität von HMF zu beobachten sein soll.

Román-Leshkov et al.<sup>[84]</sup> beschreiben sowohl die Verbesserung der Extraktion von HMF als auch eine Steigerung der Selektivität in der Dehydratisierung von Fructose unter Zugabe von NaCl. Sie verwenden unter anderem 1-Butanol als Extraktionsmittel. Ohne Salzzugabe liegen der Fructoseumsatz bei 93 % und die Selektivität bei 69 %. Durch den Einsatz einer mit NaCl gesättigten wässrigen Reaktionsphase gelingt es, die Selektivität auf 80 % zu steigern. Unter der Verwendung von MIBK als Extraktionsmittel ist ebenso eine Verbesserung durch Salzzugabe zu beobachten. Die Selektivität kann von 71 % auf 77 % gesteigert werden<sup>[107]</sup>. Die von Román-Leshkov et al. untersuchten Reaktionssysteme sind solche, bei denen eine spontane Entmischung von Wasser und Extraktionsmittel erfolgt und somit zunächst keine Zugabe von Salz zur Generierung eines zweiphasigen Systems notwendig ist. Der Aussalzungseffekt, welcher zur verbesserten Extraktion von HMF führt, wird somit erst durch die Zugabe von NaCl herbeigeführt. Mit der verstärkten Extraktion wird ein größerer Anteil von HMF in der organischen Phase stabilisiert, ungewollte Nebenreaktionen werden somit unterdrückt und es resultiert eine verbesserte HMF-Selektivität.



In dem hier untersuchten System (Wasser/HFIP) findet keine spontane Entmischung von Wasser und HFIP statt und es kommt erst durch die Zugabe der Katalysatorsäure HCl zur Bildung eines zweiphasigen Systems. Diese Phasenentmischung ist bedingt durch die Aussalzungseffekt, wodurch ein zweiphasiges System generiert wird, in dem HMF extrahiert werden kann (vgl. Kap. 5.1.3). Das System Wasser/HFIP/HCl hat mit den hier untersuchten Bedingungen seinen maximalen Entmischungszustand bereits ohne die Zugabe von NaCl erreicht. Die hier untersuchte zusätzliche Zugabe von NaCl führt deshalb nicht zu einer weiteren Entmischung oder einer starken Veränderung der Extraktionskapazität, welche einen positiven Effekt auf die HMF-Selektivität mit sich bringen würde.

Die Salzzugabe hat keinen zu beobachtenden Einfluss auf die Entmischung des Systems Wasser/HFIP/HCl. Es ist jedoch ein positiver Einfluss auf die Verteilung von HMF zu beobachten. In *Tabelle 21* sind die zugesetzten NaCl-Mengen und die entsprechenden  $K_{\text{HMF}}$  während der Dehydratisierung von Fructose dargestellt.

**Tabelle 21** NaCl-Konzentration in der wässrigen Reaktionsphase und die resultierenden  $K_{\text{HMF}}$  in der Dehydratisierung von Fructose ( $c(\text{NaCl}) = 0 - 80 \text{ g/L}$ ,  $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase, HCl (6,5 M), HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$  und  $T = 56^\circ\text{C}$ ).

$c(\text{NaCl}) \text{ [g/L]}$	$K_{\text{HMF}}$
0	16
10	18
40	20
80	22

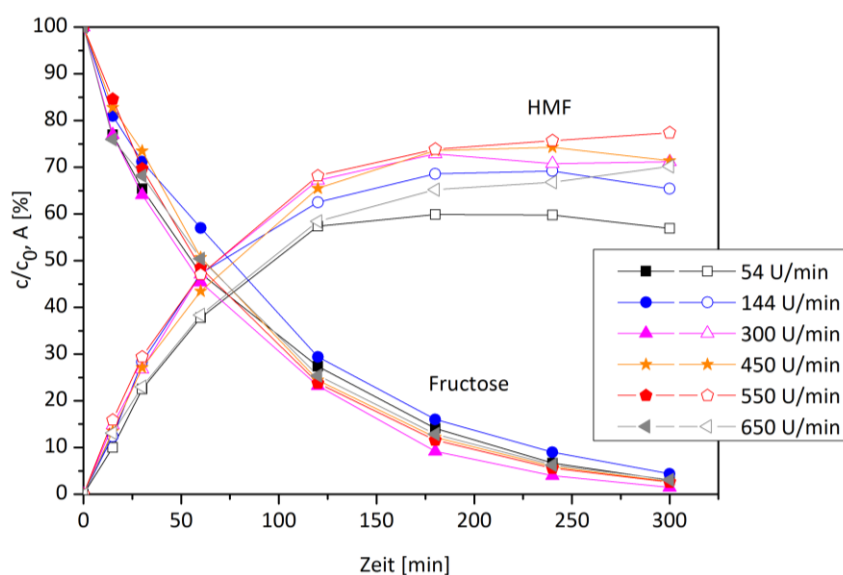
Die zunehmende NaCl-Menge in der Dehydratisierung von Fructose hat in dem hier untersuchten System einen positiven Einfluss auf den  $K_{\text{HMF}}$ . Ohne Salzzugabe wird während der Reaktion bereits ein Wert von  $K_{\text{HMF}} = 16$  erreicht, was bedeutet, dass etwa 94 % des gebildeten HMF bereits in die HFIP-Phase extrahiert sind. Durch die Zugabe von NaCl von 10 - 80 g/L kann eine leichte Steigerung von  $K_{\text{HMF}}$  erzielt werden. Bei einer Salzkonzentration von  $c(\text{NaCl}) = 80 \text{ g/L}$  ist  $K_{\text{HMF}} = 22$ , was einer Extraktion von etwa 96 % des gebildeten HMF entspricht. Diese geringe Steigerung der extrahierten Menge von HMF von 94 % auf 96 % (vgl. *Abbildung 19*) hat keinen ersichtlichen positiven Einfluss auf die Gesamtausbeute von HMF.

In dem System von Román-Leshkov et al.<sup>[107]</sup> wird mit MIBK 52 % der gebildeten HMF-Menge ohne Salzzugabe und 61,6 % mit Salzzugabe und mit 1-Butanol 63 % ohne Salz und 75 % mit Salzzugabe extrahiert. Der Unterschied zur Literatur ist somit, dass in der hier durchgeführten Untersuchung bereits ohne Salzzugabe ein deutlich höherer  $K_{\text{HMF}}$  erzielt wird und die Verbesserung durch Salzzugabe minimal ist und keinen entscheidenden Einfluss auf die HMF-Ausbeute und die Selektivität hat. Im Folgenden wird deshalb standardmäßig weiterhin kein zusätzliches Salz zur Dehydratisierung von Fructose hinzugegeben.

## 5.2.3.3 Rührgeschwindigkeit

In zweiphasigen Reaktionssystemen spielt die Durchmischung der wässrigen Reaktionsphase und der Extraktionsphase eine wichtige Rolle. Entscheidend ist dabei, dass der richtige Grad an Durchmischung besteht, so dass eine möglichst große Kontaktfläche zwischen Reaktions- und Extraktionsphase vorhanden und ein guter Stofftransport gegeben ist. Wird das System nicht stark genug gerührt, kann es zur Phasentrennung während der Reaktion kommen, wodurch die Phasenkontaktfläche für die Extraktion kleiner wird. Eine zu starke Mischung kann einen ähnlichen Effekt hervorrufen. Durch Zentrifugalkräfte besteht die Möglichkeit, dass ebenso eine Entmischung herbeigeführt werden kann, was wiederum eine Extraktion erschwert. Zusätzlich kommt es bei einer zu starken Mischung zur Bildung sehr kleiner Tröpfchen, was wiederum den Stofftransport verlangsamt.

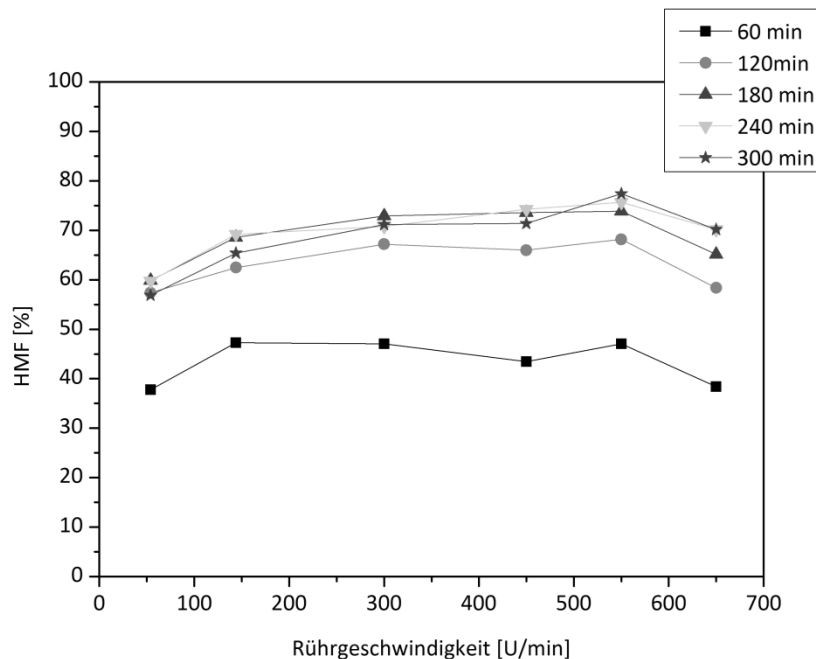
Zur Untersuchung des Einflusses der Rührgeschwindigkeit auf den Fructoseumsatz und die HMF-Ausbeute wird die Dehydratisierung unter Standardreaktionsbedingungen mit variierender Rührerdrehzahl durchgeführt. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 29* und *Abbildung 30* dargestellt.



**Abbildung 29** Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf den Fructoseumsatz und die HMF-Ausbeute in der Dehydratisierung von Fructose ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase,  $\text{HCl}$  (6,5 M), HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$ ,  $T = 56 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $U = 54 - 650 \text{ U/min}$ ).

*Abbildung 29* zeigt den Abbau von Fructose und die Bildung von HMF in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl. Der Abbau von Fructose wird von der Variation der Drehzahl kaum beeinflusst, während bei der Bildung von HMF eine deutliche Abhängigkeit zu beobachten ist. Bei kleiner Drehzahl ist die HMF-Ausbeute am geringsten. Mit zunehmender Drehzahl wird sie größer, durchläuft ein Maximum und nimmt mit größer werdender Drehzahl wieder

ab. Zur Verdeutlichung ist in *Abbildung 30* die HMF-Ausbeute in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit bei verschiedenen Reaktionszeiten dargestellt.



**Abbildung 30** Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die HMF-Ausbeute in der Dehydratisierung von Fructose zu verschiedenen Reaktionszeiten ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase,  $\text{HCl} (6,5 \text{ M})$ ,  $\text{HFIP}$ ,  $R_{\text{eing}} = 1$ ,  $T = 56 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $U = 54\text{-}800 \text{ U/min}$ ).

*Abbildung 30* verdeutlicht erneut die Abhängigkeit der gebildeten HMF-Menge von der Rührgeschwindigkeit. Bei 60 min Reaktionszeit ist das durchlaufene Maximum noch nicht zu erkennen. Mit fortschreitender Reaktionszeit ist allerdings bei allen weiter aufgetragenen HMF-Ausbeuten ein Maximum bei einer Drehzahl von 550 U/min zu beobachten.

Bei der hier untersuchten kleinsten Rührerdrehzahl von 54 U/min liegt ein zweiphasiges System mit einer klaren Phasengrenzfläche und einer geringen Durchmischung der Reaktions- und Extraktionsphasen vor. Daraus resultiert die geringste HMF-Ausbeute von 60 %. Die schlechte Durchmischung führt zu einem geringen Stofftransport und demnach zum Verbleib des gebildeten HMF in der sauren Reaktionsphase. Eine zunehmende Rührgeschwindigkeit führt schrittweise zu einem stärker durchmischten System ohne klare Phasengrenzfläche. Bei 144 U/min wird eine Ausbeute von 66 %, bei 300 U/min eine  $A = 71 \%$ , bei 450 U/min ein  $A = 72 \%$  und bei 550 U/min ein  $A = 77 \%$  erreicht. Die zunehmende HMF-Ausbeute lässt darauf schließen, dass das System mit zunehmender Rührgeschwindigkeit besser durchmischt ist, woraus eine verbesserte Extraktion von HMF resultiert. Es scheint einen optimalen Durchmischungszustand zu geben, wobei eine größtmögliche Kontaktfläche der beiden Phasen geschaffen und der Stofftransport maximal wird. Mit einer weiteren Erhöhung der Rührerdrehzahl ist ein gegenteiliges Phänomen zu beobachten. Bei 650 U/min ist visuell ein gleicher Durchmischungszustand wie bei

450 U/min und 550 U/min gegeben, allerdings ergibt sich für die Ausbeuten ein etwas anderes Bild. Die HMF-Ausbeute liegt bei 650 U/min nach 300 min nur bei 70 %.

Bei der Dispersion zweier nicht miteinander mischbaren Phasen kommt es je nach Rührgeschwindigkeit zur Bildung von verschieden großen Tröpfchen. Bei ausreichender Rührgeschwindigkeit wird eine Emulsion gebildet, bei der die Extraktionsphase in fein verteilten Tröpfchen in der wässrigen Phase vorliegt. Je höher die Rührgeschwindigkeit desto kleiner wird die Tröpfchengröße, woraus eine größere Extraktionsfläche resultiert. Beim Aufeinandertreffen der Tröpfchen aus der wässrigen Phase und der HFIP-Phase findet die Extraktion des gebildeten HMF statt. Hierbei wird ein Maximum durchlaufen ( $U = 450\text{--}550$  U/min), bei dem eine ausreichend große Kontaktfläche zwischen Reaktions- und Extraktionsphase geschaffen wird und die Rührgeschwindigkeit die richtige Größe hat, um eine ausreichende Verweilzeit für den Übergang von HMF zu gewähren. Die optimale Rührgeschwindigkeit zum Erzielen einer maximalen HMF-Ausbeute liegt in der hier durchgeführten Untersuchung zwischen 450 und 550 U/min. Ein möglicher Grund für die geringer werdende HMF-Ausbeute mit Rührgeschwindigkeiten  $>550$  U/min könnte eine geringere Verweilzeit sein. Eine sehr kurze Verweilzeit der einzelnen Tröpfchen kann zu einem nicht ausreichenden Stofftransport führen. Darüber hinaus ist es möglich, dass die hohen Drehzahlen zur Bildung von sehr kleinen Tröpfchen führt wodurch der Stofftransport verlangsamt wird.

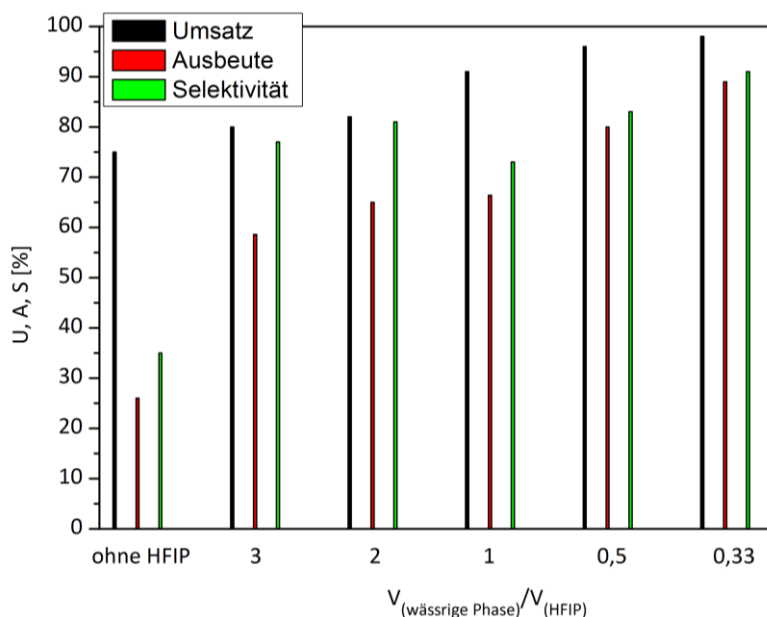
Sindermann et al.<sup>[157]</sup> führten ausführliche Untersuchungen zum Einfluss der Rührgeschwindigkeit (300 - 1000 U/min) auf die resultierende Tröpfchengröße und die dadurch entstehende Oberfläche im System Wasser/MIBK durch. Für die Extraktion von HMF verwenden sie eine Gegenstrom-Extraktionskolonne mit mehreren Kammern. Beim Betrachten der Dispersion in einer einzelnen Kammer zeigte sich, dass mit geringer Rührgeschwindigkeit wenige große Tropfen resultieren. Mit zunehmender Rührgeschwindigkeit werden mehr Tröpfchen von kleinerer Größe gebildet. Dadurch wird eine deutlich größere Oberfläche erhalten, woraus eine bessere Extraktion von HMF unter höherer Rührgeschwindigkeit resultiert. Um eine Rückvermischung zu vermeiden, wird trotz besserer Ergebnisse nicht die höchste Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min gewählt. Mit optimierten Bedingungen ( $U = 900$  U/min) gelingt in einer kontinuierlichen Gegenstromextraktion eine nahezu vollständige Extraktion von HMF.

Das hier untersuchte System wird lediglich im batch-Betrieb betrachtet und lässt sich deshalb nicht direkt mit dem System von Sindermann et al. vergleichen. Allerdings werden die Durchmischungsphänomene und Tröpfchengrößen in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit vergleichbar sein. Dem entsprechend wird hier der gleiche Trend beobachtet. Mit zunehmender Rührgeschwindigkeit ist das System besser durchmischt, es resultiert eine größere Extraktionsoberfläche und das gebildete HMF wird vermehrt der Reaktionsphase entzogen. Auf Grund der hier durchgeführten Untersuchung wird für folgende Reaktionen standardmäßig ein Rührgeschwindigkeit von  $U = 550$  U/min benutzt.

#### 5.2.3.4 Phasenverhältnis

Zur Verbesserung von Extraktionsergebnissen wird in der Literatur oft ein hoher Überschuss an organischem Lösungsmittel eingesetzt. Daraus resultiert oft eine stark verdünnte Produktlösung, aus der das eingesetzte Lösungsmittel auf Grund von hohen Siedepunkten schwer abzutrennen ist. In dieser Arbeit werden standardmäßig HFIP und die wässrige Reaktionsphase in einem Volumenverhältnis von 1 für die Dehydratisierung von Fructose eingesetzt. In *Kapitel 5.1.4* wurden bereits verschiedene Phasenverhältnisse und der daraus folgende Einfluss auf die Extraktionskapazität von HMF untersucht. Es zeigen sich deutliche Unterschiede in den resultierenden Volumenverhältnissen von wässriger Phase zu HFIP, was wiederum zweiphasige Systeme mit vermutlich völlig unterschiedlichen Eigenschaften generiert. In dem System Wasser/HFIP resultiert mit zunehmendem HFIP-Anteil eine schlechtere Entmischung der beiden Phasen. Daraus ergibt sich, dass beim Einsatz von HFIP im Überschuss ein größerer Anteil der wässrigen sauren Reaktionsphase in der HFIP-Phase enthalten ist. Das zunehmende Volumen der HFIP-Phase führt vermutlich zu einer verbesserten Extraktion des gebildeten HMF, jedoch gleichzeitig auch zu einer stärker verdünnten Produktlösung. Es ist möglich, dass die stärkere Extraktion und die resultierende geringer konzentrierte HMF-Lösung sich positiv auf die erzielten Ausbeuten und Selektivitäten ausüben.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, welches das geeignetste Volumenverhältnis von wässriger Reaktionsphase zu HFIP ist, um eine noch ausreichende Entmischung mit einer sehr guten Extraktion zu kombinieren und letztendlich den besten Umsatz und die beste Ausbeute zu erzielen. Hierfür werden verschiedene Phasenvolumenverhältnisse von wässriger Phase zu HFIP in der Dehydratisierung von Fructose eingesetzt. Dabei wird  $R_{\text{eing}}$  ( $V_{\text{wässrige Phase}}/V_{\text{HFIP}}$ ) von 3 bis 0,33 variiert und zum Vergleich die Reaktion ohne HFIP durchgeführt.



**Abbildung 31** Einfluss verschiedener Phasenvolumenverhältnisse ( $V_{\text{wässrige Phase}}/V_{\text{HFIP}}$ ) in der Dehydratisierung von Fructose zu HMF auf den Umsatz, die Ausbeute und die Selektivität ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase,  $\text{HCl } (6,5 \text{ M})$ ,  $T = 74^\circ\text{C}$ ,  $t = 15 \text{ min}$ , HFIP,  $R_{\text{eing}} = 3 - 0,33$  und ohne HFIP).

Abbildung 31 zeigt die Ergebnisse der Dehydratisierung von Fructose im zweiphasigen System mit variierendem Phasenvolumenverhältnis ( $V_{\text{wässrige Phase}}/V_{\text{HFIP}}$ ) nach 15 min Reaktionszeit. Mit zunehmendem HFIP-Anteil nehmen der Fructoseumsatz und die HMF-Ausbeute zu. Die Selektivität zu HMF erreicht bei einem Phasenvolumenverhältnis von 0,33 ein Maximum. Das Phasenvolumenverhältnis hat einen entscheidenden Einfluss auf den Umsatz und die Ausbeute in der Dehydratisierung von Fructose. Ohne den Einsatz von HFIP wird nach 15 min Reaktionszeit ein Umsatz von 75 % und eine HMF-Ausbeute von lediglich 26 % erreicht. Durch die Zugabe von HFIP und die Generierung eines zweiphasigen Systems kommt es zu einer Steigerung von Umsatz und Ausbeute. Ist das eingesetzte Phasenvolumenverhältnis 3, beträgt die resultierende Extraktionsphase etwa ein Drittel des Volumens der eingesetzten wässrigen Phase. Das bedeutet, dass während der Reaktion durch die Extraktion des gebildeten HMF eine aufkonzentrierte Produktlösung entsteht. Der Umsatz beträgt hierbei 80 % und die Ausbeute 59 %. Mit größer werdendem Volumenanteil von HFIP kommt es zur weiteren Steigerung von Umsatz und Ausbeute. Das Phasenvolumen der Extraktionsphase wird mit abnehmendem  $R_{\text{eing}}$  immer größer, was zu verdünnten Produktlösungen führt. Das beste Ergebnis für den Umsatz und die Ausbeute wird bei  $R_{\text{eing}} = 0,33$  erzielt ( $U_{\text{Fructose}} = 98 \%$ ,  $A_{\text{HMF}} = 89 \%$  und  $S = 91 \%$ ), wobei das resultierende Volumen der Extraktionsphase 3,7-mal so groß ist wie das Volumen der eingesetzten wässrigen Reaktionsphase.

Die besser werdenden Ergebnisse von Umsatz, Ausbeute und Selektivität lassen sich demnach auf zwei Effekte zurückführen. Zum einen wird die Extraktion durch das größer

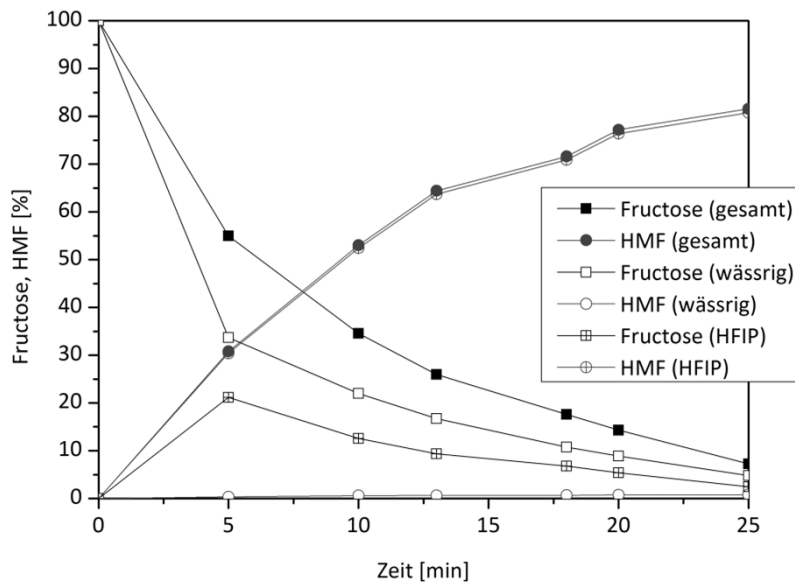
werdende Volumen des eingesetzten HFIP verbessert und zusätzlich eine weniger konzentrierte Produktlösung generiert, wodurch Abbau- und Folgereaktionen des gebildeten HMF minimiert werden. Die verstärkte Extraktion führt zu einem leicht verbesserten Verteilungskoeffizienten für HMF, wobei dieser schon bei geringeren Mengen HFIP sehr gut ist, so dass der Einfluss nicht sehr prägnant ist. Viel mehr Bedeutung hat der Effekt der resultierenden verdünnten HMF-Lösung. Hierbei sinkt die Wahrscheinlichkeit von HMF mit der sauren Reaktionsphase in Kontakt zu kommen, oder aber auf weitere Moleküle im System zu stoßen und somit zu polymerisieren oder Nebenreaktionen einzugehen. Der zunehmende Anteil von Wasser und HCl in der HFIP-Phase hat dabei keinen entscheidenden Einfluss auf die Weiterreaktion von HMF.

Román-Leshkov et al.<sup>[42]</sup> beschreiben ebenfalls die Zunahme der Selektivität durch die Verwendung von einem größeren Anteil Extraktionsmittel. Untersucht wurde die Dehydratisierung von Fructose im zweiphasigen System unter der Verwendung von MIBK als Extraktionsmittel. Bei einem Phasenverhältnis ( $V_{aq}/V_{org}$ ) von 0,66 beträgt der erzielte Umsatz 91 % mit einer Selektivität von 60 %. Durch die Vergrößerung der Extraktionsphase und dem Einsatz von einem Phasenverhältnis von 0,32 ist der Umsatz geringer (75 %), jedoch wird eine verbesserte Selektivität von 73 % erhalten.

Das hier untersuchte System Wasser/HFIP/HCl mit  $R_{eing} = 0,33$  bietet ein sehr interessantes alternatives Reaktionssystem zu dem mit  $R_{eing} = 1$  für die Dehydratisierung von Fructose. Die Verteilung von Fructose und dem gebildeten HMF ist abhängig vom resultierenden zweiphasigen System und wird nachfolgend dargestellt. Zur weiteren Optimierung soll in anschließenden Untersuchungen der Einfluss der Temperatur und der Fructosekonzentrationen auf die Dehydratisierung von Fructose mit  $R_{eing} = 0,33$  betrachtet werden.

#### *Verteilung von Fructose und HMF*

Unter der Verwendung von Wasser/HFIP/HCl mit  $R_{eing} = 1$  für die Dehydratisierung von Fructose befindet sich der Hauptanteil von Fructose in der wässrigen Reaktionsphase und der Hauptanteil des während der Reaktion gebildeten HMF in der HFIP-Extraktionsphase (Kap. 5.2.1.2). Auf Grund des vom Volumenverhältnis abhängigen Entmischungsverhaltens von wässriger Phase und HFIP-Phase (Kap. 5.1.4) soll hier die Verteilung von Fructose und HMF im zweiphasigen System mit  $R_{eing} = 0,33$  zusätzlich betrachtet werden.



**Abbildung 32** Typische Verteilung von Fructose und HMF während der Dehydratisierung von Fructose im Zweiphasensystem (Wasser/HFIP/HCl) ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase, HCl (6,5 M),  $T = 73^\circ\text{C}$ ,  $t = 25 \text{ min}$ , HFIP und  $R_{\text{eing}} = 0,33$ ).

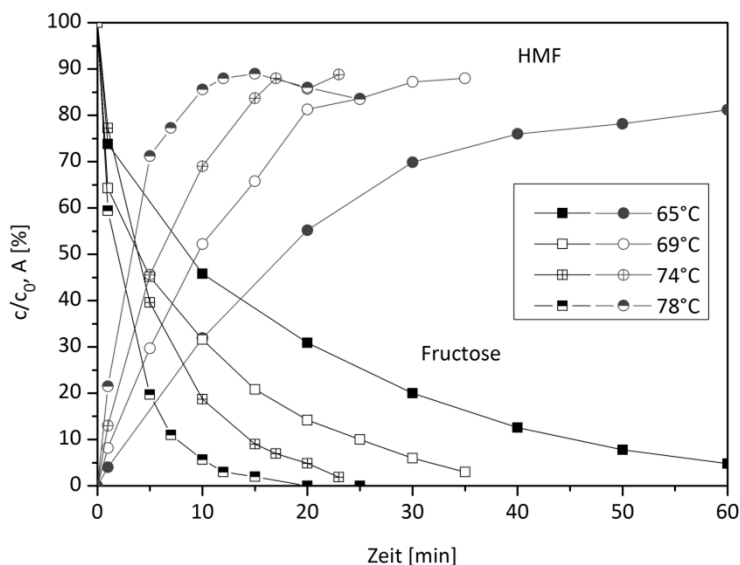
Abbildung 32 zeigt die Verteilung von Fructose und HMF während des Reaktionsverlaufes in der jeweiligen Phase und die Gesamtmenge im zweiphasigen System mit einem eingesetzten Volumenverhältnis von  $R_{\text{eing}} = 0,33$ . Durch eine weniger starke Entmischung der beiden Phasen und dem damit verbundenen hohen Wasseranteil in der HFIP-Phase befindet sich ein deutlicher Anteil der eingesetzten Fructosemenge in der HFIP-Phase. Das gebildete HMF ist hier nahezu vollständig in der HFIP-Phase gelöst. Für HMF ergeben sich trotz nahezu vollständiger Extraktion auch hier Verteilungskoeffizienten von 11. Dieser ist mit dem Verteilungskoeffizienten im zweiphasigen System mit  $R_{\text{eing}} = 1$  vergleichbar und somit keine Verbesserung. Zu erklären ist dieses Ergebnis mit der deutlich geringer konzentrierten HMF-Produktlösung, welche durch das größere Phasenvolumen der HFIP-Phase bedingt ist. Für  $K_{\text{HMF}}$  sind für weitere Untersuchungen in diesem zweiphasigen System ( $R_{\text{eing}} = 0,33$ ) ebenfalls Werte von etwa 11 zu erwarten.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird als Ergebnis für den Fructoseumsatz und die HMF-Ausbeute immer die Summe sowohl von Fructose als auch von HMF aus beiden Phasen dargestellt.

#### 5.2.3.5 Temperatureinfluss

Die Temperatur hat einen deutlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit in der Dehydratisierung von Fructose. Die bisherigen Versuche mit  $R_{\text{eing}} = 0,33$  wurden bei  $T = 74^\circ\text{C}$  durchgeführt. Im Folgenden soll der Temperatureinfluss ( $T = 65 - 78^\circ\text{C}$ ) auf den Fructoseabbau und die HMF-Ausbeute unter Verwendung des Zweiphasensystems mit einem Phasenvolumenverhältnis von  $R_{\text{eing}} = 0,33$ , näher betrachtet werden.





**Abbildung 33** Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Abbau von Fructose und die Bildung von HMF in der Dehydratisierung von Fructose ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase,  $\text{HCl}$  (6,5 M), HFIP,  $R_{\text{eing}} = 0,33$  und  $T = 65\text{--}78^\circ\text{C}$ ).

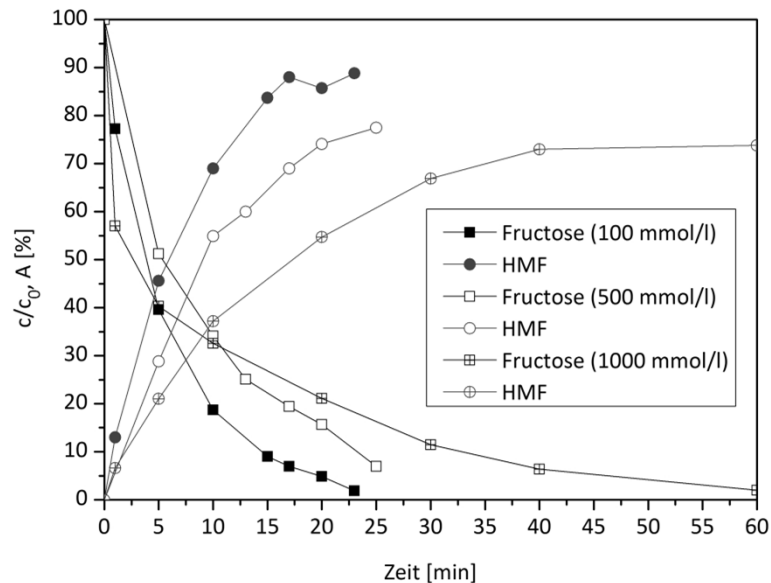
Es zeigt sich, dass - wie bereits in *Kapitel 5.2.2.1* gezeigt wurde - mit zunehmender Reaktionstemperatur ein schnellerer Fructoseabbau stattfindet und gleichzeitig auch die Bildung von HMF beschleunigt ist. Die Untersuchung von niedrigeren Reaktionstemperaturen als  $65^\circ\text{C}$  ist an dieser Stelle nicht sinnvoll, da davon auszugehen ist, dass sich die Reaktionszeit weiter verlängert und es zur Bildung von geringeren HMF-Mengen kommen würde. Aus diesem Grund ist die sonst im Zweiphasensystem mit  $R_{\text{eing}} = 1$  standardmäßig gewählte Reaktionstemperatur von  $56^\circ\text{C}$  nicht untersucht wurden.

Die Kombination aus kurzer Reaktionszeit und Stabilisierung des gebildeten HMF bei  $T = 74^\circ\text{C}$  führt somit zum besten Ergebnis und wird bei der Dehydratisierung von Fructose im System Wasser/HFIP mit  $R_{\text{eing}} = 0,33$  weiter standardmäßig angewendet werden.

#### 5.2.3.6 Fructosekonzentration

Aus ökonomischer Sicht ist es sinnvoll, eine möglichst hohe Ausgangskonzentration von Fructose einzusetzen. Typischerweise werden in der Dehydratisierung von Fructose Konzentrationen von 1 - 30 Gew.-% eingesetzt<sup>[18]</sup>. Kleine Fructosekonzentrationen (< 10 Gew.-%) führen oft zu sehr guten HMF-Ausbeuten, sind jedoch nicht wirtschaftlich und somit für den kommerziellen Maßstab kaum geeignet. Unter dem Einsatz von erhöhten Fructosekonzentrationen (30 Gew.-% oder höher) werden deutlich geringere HMF-Ausbeuten erreicht<sup>[155]</sup>. In der vorliegenden Arbeit wurde bis hier eine geringe Fructosekonzentration von 1,8 Gew.-% ( $c(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$ ) in der eingesetzten wässrigen Reaktionsphase gewählt. Zur Untersuchung des Einflusses von höheren Anfangskonzentrationen wird im Folgenden die Dehydratisierung von Fructose mit variierender Anfangskonzentration (1,8 Gew.-% (100 mmol/L), 9 Gew.-% (500 mmol/L) und

18 Gew.-% (1000 mmol/L)) in dem System wässriger Phase/HFIP mit  $R_{\text{eing}} = 0,33$  durchgeführt.



**Abbildung 34** Einfluss der Konzentration in der Dehydratisierung von Fructose auf den Abbau von Fructose und die Ausbeute von HMF ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$ ,  $500 \text{ mmol/L}$  und  $1000 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase,  $\text{HCl}$  (6,5 M),  $T = 74^\circ\text{C}$ , HFIP und  $R_{\text{eing}} = 0,33$ ).

Es zeigt sich, dass mit zunehmender Fructosekonzentration neben den etwas längeren Reaktionszeiten eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten ist. Durch die Zunahme von Neben- und Abbaureaktionen mit steigender Fructosekonzentration nehmen die Ausbeute und die Selektivität mit steigender Konzentration ab. In *Tabelle 22* sind die Umsätze, die Ausbeuten und die entsprechenden Selektivitäten bei unterschiedlichen Zeiten und nahezu Vollumsatz zusammengefasst.

**Tabelle 22** Umsatz, Ausbeute und Selektivität verschiedener Fructosekonzentrationen in der Dehydratisierung von Fructose ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$ ,  $500 \text{ mmol/L}$  und  $1000 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase,  $\text{HCl}$  (6,5 M),  $T = 74^\circ\text{C}$ , HFIP und  $R_{\text{eing}} = 0,33$ ).

c(Fructose) [mmol/L]	Zeit [min]	U [%]	A [%]	S [%]
100	17	93	88	95
	23	98	89	91
500	17	80	69	86
	25	93	78	84
1000	20	79	55	70
	60	98	74	75

Unter dem Einsatz von 100 mmol/L Fructose können während des Reaktionsverlaufes zwischenzeitlich Selektivitäten von bis zu 95 % erreicht werden. Bei einem Umsatz von 98 % liegt die Selektivität hierbei immer noch bei 91 %. Durch den Einsatz der fünffachen Fructosemenge ist nach der gleichen Reaktionszeit ein geringerer Umsatz (80 %) und ebenso eine um etwa 10 % verringerte Selektivität ( $S = 86 \%$ ) zu beobachten. Bei Verwendung von 1000 mmol/L Fructose nimmt die Selektivität erneut um 10 – 15 % ab. Die mit zunehmender Fructosekonzentration geringer werdende HMF-Selektivität ist dabei auf die zunehmende Wahrscheinlichkeit der Kollision der Reaktanden und der damit verbundenen möglichen Weiterreaktion von HMF zurückzuführen<sup>[41]</sup>.

Román-Leskov et al.<sup>[42 a,b]</sup> erzielen gute Selektivitäten unter der Verwendung von 30-50 Gew.-% Fructoselösungen. Dabei werden allerdings komplizierte Mischungen für die Reaktionsphase bestehend aus Wasser/DMSO 8:2 oder (Wasser/DMSO)/PVP (8:2) 7:3 und für die Extraktionsphase MIBK/2-Butanol 7:3 eingesetzt. So werden in Abhängigkeit der Lösungsmittelmenge mit 30 Gew.-% Fructoselösung Umsätze von 70-90 % mit Selektivitäten zu HMF von 60-83 % erreicht. Unter dem Einsatz von 50 Gew.-% Fructoselösung werden vergleichbare Ergebnisse mit Umsätzen von 70-90 % und Selektivitäten zu HMF von 50-77 % erreicht. Aus den Daten der Literatur geht allerdings nicht genau hervor, ob die hochkonzentrierten Fructoselösungen vorgelegt werden oder über den Reaktionsverlauf kontinuierlich hinzugegeben wurden.

In der vorliegenden Arbeit ist es nicht gelungen, mit einer höher konzentrierten Fructoselösung die vergleichbaren sehr guten Ergebnisse ( $U = 98 \%$  und  $S = 91 \%$ ) wie mit 100 mmol/L Fructoselösung als Ausgangskonzentration zu erzielen. Ein weiterer zu untersuchender Ansatz, ist die Durchführung der Dehydratisierung von Fructose im Fed-Batch. Dabei werden mehrere kleine Fructosemengen eingesetzt, um am Ende eine höhere Gesamtfructosekonzentration zu erzielen.

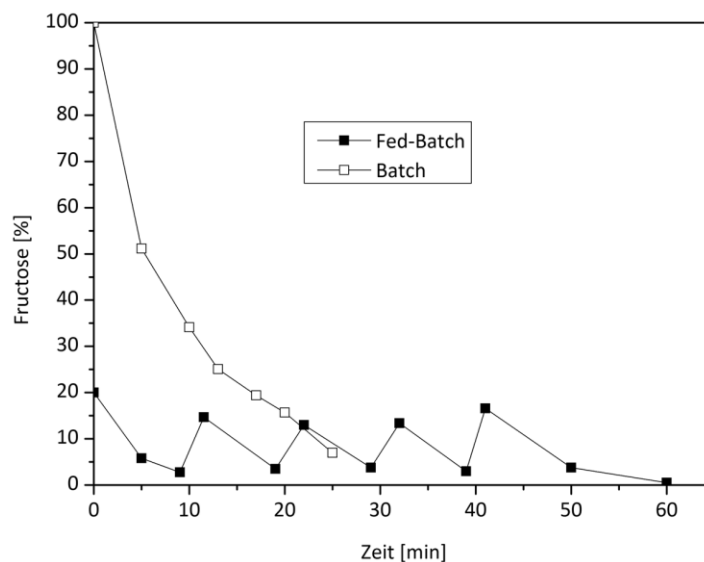
#### 5.2.3.7 Fed-Batch vs. Batch-Methode

Durch die Verwendung von geringen Fructosekonzentrationen, ist es möglich, mit dem hier untersuchten System sehr gute HMF-Selektivitäten in der Dehydratisierung von Fructose zu erreichen. Durch den Einsatz von höher konzentrierten Fructoselösungen (500 mmol/L oder 1000 mmol/L) konnten diese sehr guten Ergebnisse nicht erreicht werden (*Kap. 5.2.3.6*). Es soll nun untersucht werden, ob durch die Zugabe von mehreren kleinen Fructosemengen eine insgesamt höhere Ausbeute erzielt werden kann (Fed-Batch Methode). Durch eine schrittweise Zugabe von Fructose kann die Konzentration in der Lösung gering gehalten werden und somit können mögliche Nebenreaktionen, die nicht zum gewünschten Produkt führen, minimiert werden.

Die Fructosemenge wird in 5 Schritten (jeweils 0,45 g  $\approx$  100 mmol/L) alle 10 min (Zugabe bei 0, 10, 20, 30 und 40 min) als Feststoff zur Reaktionslösung hinzugegeben. Die Gesamtmenge

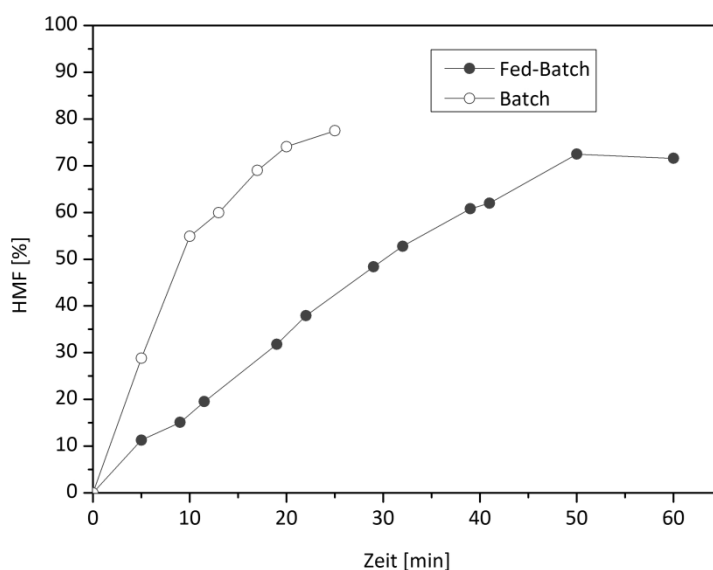
der zugegebenen Fructose soll am Ende der Reaktion 500 mmol/L entsprechen. Zum Vergleich wird das Ergebnis aus dem Batch-Versuch (*Abbildung 34*) herangezogen.

Die Ergebnisse für den Vergleich des Fructoseabbaus mit der Batch und der Fed-Batch-Methode ist in *Abbildung 35* und die dazugehörigen HMF-Ausbeuten sind in *Abbildung 36* dargestellt.



**Abbildung 35** Vergleich des Abbaus von Fructose in der Dehydratisierung von Fructose durchgeführt mit der Batch- und der Fed-Batch-Methode. Reaktionssystem: zweiphasig mit HFIP als Extraktionsphase. **Batch:**  $c_0(\text{Fructose}) = 500 \text{ mmol/L}$  (2,25 g) bezogen auf die wässrige Phase, HCl (6,5 M),  $T = 74 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 25 \text{ min}$  und  $R_{\text{eing}} = 0,33$ . **Fed-Batch:**  $5 \times 0,45 \text{ g}$  Fructose ( $c(\text{Fructose gesamt}) = 500 \text{ mmol/L}$ ) bezogen auf die wässrige Phase, HCl (6,5 M),  $T = 74 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$  und  $R_{\text{eing}} = 0,33$ .

*Abbildung 35* zeigt den Vergleich des Abbaus von Fructose in der Dehydratisierung durchgeführt mit der Batch- und der Fed-Batch-Methode. Bei der Batch-Methode wird die gesamte Fructosemenge zum Start der Reaktion vorgelegt und ist nach 25 min nahezu vollständig umgesetzt ( $U_{\text{Fructose}} = 93 \%$ ). Bei der Fed-Batch-Methode wird die gleiche Fructosemenge in definierten Zeitabständen hinzugegeben (alle 10 min), dabei verdoppelt sich die Zeit bis ein annähernd vollständiger Umsatz ( $U_{\text{Fructose}}(50 \text{ min}) = 96 \%$ ) erzielt ist.



**Abbildung 36** Vergleich der Bildung von HMF in der Dehydratisierung von Fructose mit Batch- und Fed-Batch-Methode durchgeführt im Zweiphasensystem mit HFIP als Extraktionsphase. **Batch:**  $c_0(\text{Fructose}) = 500 \text{ mmol/L}$  (2,25 g) bezogen auf die wässrige Phase, HCl (6,5 M),  $T = 74 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 25 \text{ min}$  und  $R_{\text{eing}} = 0,33$ . **Fed-Batch:**  $5 \times 0,45 \text{ g}$  Fructose ( $c(\text{Fructose gesamt}) = 500 \text{ mmol/L}$ ) bezogen auf die wässrige Phase, HCl (6,5 M),  $T = 74 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$  und  $R_{\text{eing}} = 0,33$ .

Abbildung 36 zeigt den Vergleich der gebildeten HMF-Menge in der Dehydratisierung von Fructose durchgeführt mit der Fed-Batch-Methode und der Batch-Methode. Aus dem Verlauf ist ersichtlich, dass mit beiden Methoden eine vergleichbare Ausbeute an HMF erzielt werden kann (Batch:  $A_{\text{HMF}} = 78 \text{ } \%$  und Fed-Batch:  $A_{\text{HMF}} = 73 \text{ } \%$ ). Der Unterschied liegt hierbei in der Reaktionszeit, die nötig ist, um diese HMF-Ausbeute zu erhalten. Während bei der Batch-Methode bereits nach 25 min diese Ausbeute erreicht ist, wird mit der Fed-Batch-Methode und den hier untersuchten Bedingungen eine wesentlich längere Reaktionszeit (50 min) benötigt, um etwa die gleiche Ausbeute an HMF zu erhalten.

Dieses Ergebnis ist zunächst nicht zu erwarten gewesen, da unter dem Einsatz geringerer Fructosekonzentrationen zuvor gezeigt werden konnte, dass höhere HMF-Ausbeuten und Selektivitäten erzielt werden können. Bei der einfachen Batch-Durchführung ist zunächst eine hohe Konzentration von Fructose vorhanden. Die Fructose reagiert sehr schnell zu HMF, gleichzeitig werden in hoher Konzentration Fructosereversionsprodukte (DFA) gebildet, welche sukzessive wieder abgebaut werden und zu HMF umgesetzt werden können. Im Prinzip gleicht dieser Vorgang ebenso einer Fed-Batch-Methode. Mit zunehmendem Fructoseumsatz stellt sich ein Gleichgewicht ein und die maximale HMF-Ausbeute ist erreicht. Durch die Bildung von Neben- und Abbauprodukten, Polymeren und Huminen, bedingt durch den hohen Wasseranteil inklusive Katalysatorsäure, ist die Ausbeute von HMF limitiert. Mit der Durchführung der Fed-Batch-Methode ist also ein vergleichbares Ergebnis wie mit der Batch-Methode zu erreichen. Hierbei werden zwar schrittweise geringe

Fructosekonzentrationen zum Reaktionsmedium gegeben, dies führt allerdings wiederum zu einer Verlängerung der Reaktionszeit und in Folge dessen zu einer erhöhten Verweilzeit des gebildeten HMF in der sauren Extraktionsphase. Diese Tatsache begünstigt erneut Neben-, Abbaureaktionen sowie die Bildung von Polymeren und Huminen. Das gebildete HMF ist in der Extraktionsphase nicht ausreichend stabilisiert und geschützt und in Summe resultiert ein vergleichbares Ergebnis wie unter Batch-Bedingungen.

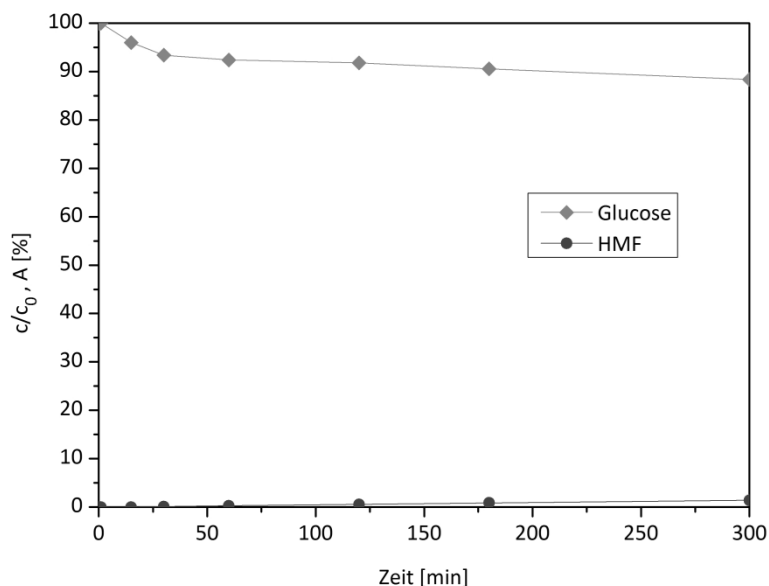
Die Durchführung im Fed-Batch hat im Vergleich zur Batch-Methode keinen Vorteil erbracht und nicht zu einer verbesserten HMF-Ausbeute unter dem Einsatz höherer Fructosekonzentrationen geführt. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit weiterhin die Batch-Methode durchgeführt werden. Weitere Untersuchungen werden standardmäßig mit 100 mmol/L Fructose durchgeführt.

#### 5.2.4 Saccharose als kostengünstigere Alternative zu Fructose

Die Herstellung von HMF erfolgt grundsätzlich über die säurekatalysierte Wasserabspaltung aus Hexosen (Glucose oder Fructose) oder aus ihnen resultierenden Polysacchariden. Die meisten in der Literatur beschriebenen Untersuchungen gehen auf den Einsatz von Fructose zurück. Hierbei werden schon vielversprechende Ergebnisse erzielt. Dank der großen Verfügbarkeit und den deutlich geringeren Kosten bietet Glucose allerdings eine gute Alternative zu Fructose. Beim Einsatz von Glucose ist die Herausforderung die Isomerisierung von Glucose zu Fructose erfolgreich durchzuführen und die Stabilität des Glucosepyranoserings zu überwinden<sup>[158]</sup>. Für den Umsatz von Glucose mit HCl zu HMF sind hohe Reaktionstemperaturen (>120 °C) nötig. Grundsätzlich kann bei dem Umsatz von Glucose zu HMF unter der Verwendung heterogener Metalloxide ( $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ <sup>[159]</sup>) eine höhere Ausbeute erzielt werden als mit homogenen Katalysatoren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[46]</sup> oder  $\text{AlCl}_3$ <sup>[160]</sup>). Besonders geeignet sind Katalysatoren, welche eine Bifunktionalität, basische Gruppen für die Isomerisierung zu Fructose und eine saure Funktion für die anschließende Dehydratisierung aufweisen. Die besten Ergebnisse beschreiben Chareonlimkun und Watanabe<sup>[46]</sup> mit der Verwendung von  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  als bifunktionalen Mischoxid-Katalysator.

Saccharose bietet ebenfalls eine günstigere Alternative zu Fructose. Saccharose wird unter Hydrolyse zu Fructose und Glucose in einem 1:1-Gemisch gespalten. Aus einem Mol Saccharose kann ein Mol Fructose und ein Mol Glucose generiert werden. Saccharose bietet daher eine Fructosequelle und ist somit für die HMF-Herstellung geeignet. Dabei ist entscheidend, dass Reaktionsbedingungen gewählt werden, unter denen Saccharose vollständig hydrolysiert und sowohl Fructose als auch Glucose zu HMF umgesetzt werden oder aber nur der Fructoseanteil umgesetzt wird und Glucose nicht reagiert. Im Anschluss kann die nicht umgesetzte Glucose isoliert werden und für weitere Anwendungen zur Verfügung stehen.

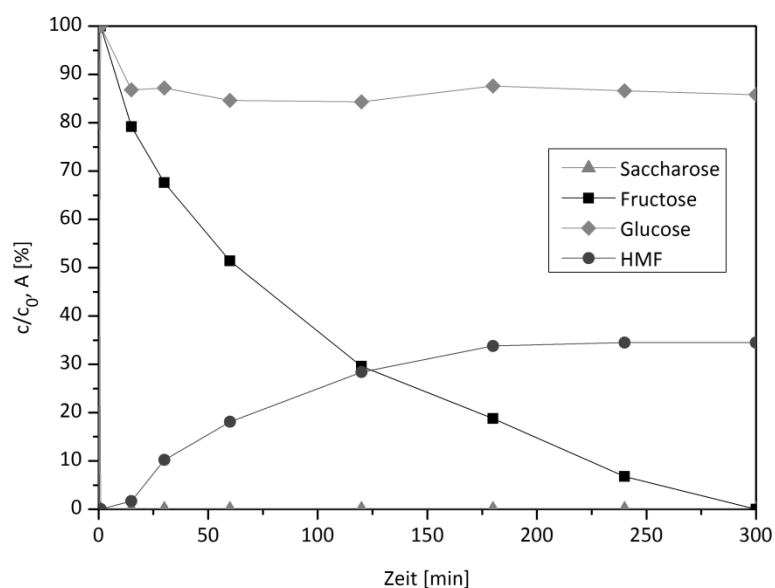
Zunächst wurde daher die Umsetzung von Glucose unter den Standardreaktionsbedingungen ( $c_0 = 100$  mmol/L bezogen auf die wässrige Phase,  $c(\text{HCl}) = 6,5$  M,  $T = 56$  °C,  $R_{\text{eing}} = 1$  und  $t = 300$  min) im Zweiphasensystem (*Abbildung 37*) betrachtet.



**Abbildung 37** Sauer katalysierte Umsetzung von Glucose unter Standardreaktionsbedingungen ( $c_0(\text{Glucose}) = 100$  mmol/L bezogen auf die wässrige Phase,  $c(\text{HCl}) = 6,5$  M,  $T = 56$  °C, HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$  und  $t = 300$  min).

Aus *Abbildung 37* ist zu ersehen, dass innerhalb der 300 min Reaktionszeit lediglich ein Glucose-Abbau von etwa 11 % stattfindet. Unter den Standardreaktionsbedingungen für die Umsetzung von Fructose kann Glucose als relativ stabil angesehen werden. Dabei ist auffällig, dass die ersten 4 % in den ersten 30 min umgesetzt werden und dann ein verlangsamer Abbau von weiteren 7 % über den verbleibenden Reaktionszeitraum (270 min) stattfindet. Die resultierende HMF-Ausbeute beträgt dabei lediglich 1,4 %. Es ist zu vermuten, dass aus der Glucose, wie es auch bei Fructose der Fall ist, ein kleiner Teil Reversionsprodukte gebildet werden, welche hier nicht qualifiziert oder quantifiziert wurden.

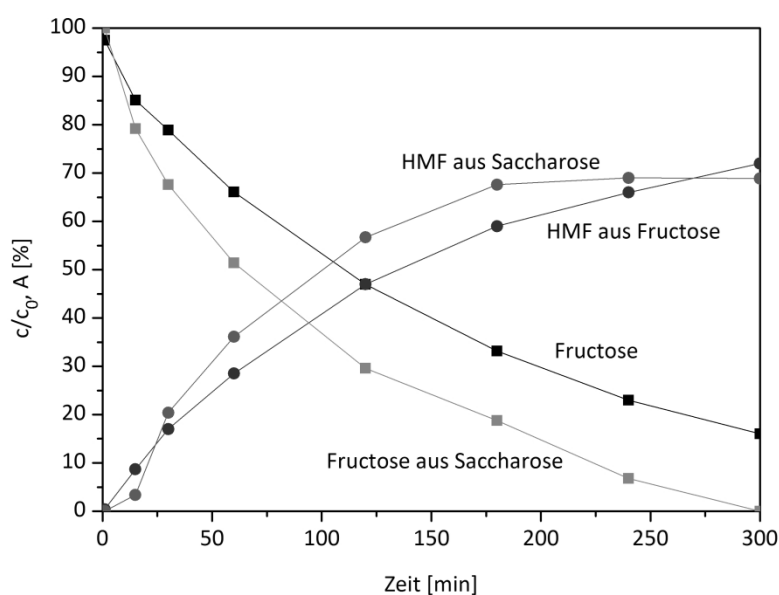
Im Folgenden wird die Umsetzung von Saccharose unter den Standardreaktionsbedingungen näher betrachtet. Dabei sollte zunächst eine Hydrolyse der eingesetzten Saccharose zu Fructose und Glucose stattfinden, welche im zweiten Reaktionsschritt von der Dehydratisierung gefolgt wird. Eingesetzt werden 100 mmol/L Saccharose aus der 100 mmol/L Glucose und 100 mmol/L Fructose generiert werden können. In *Abbildung 38* entsprechen  $c/c_0 = 100$  % dabei jeweils einer Konzentration von 100 mmol/L (Glucose und Fructose). Das gebildete HMF bezieht sich dabei prozentual auf die maximal möglichen 200 mmol/L.



**Abbildung 38** Hydrolyse von Saccharose und anschließende Dehydratisierung von Fructose unter Standardreaktionsbedingungen ( $c_0(\text{Saccharose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase,  $c(\text{HCl}) = 6,5 \text{ M}$ ,  $T = 56 \text{ }^\circ\text{C}$ , HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$  und  $t = 300 \text{ min}$ ).

Nach schneller und vollständiger Hydrolyse von Saccharose ist auch hier anfänglich ein geringer Glucoseumsatz zu beobachten. Nach dem Abbau von Glucose in den ersten 15 min (13 %) ist die verbleibende Glucose über den weiteren Reaktionsverlauf stabil. Auch hier ist zu vermuten, dass es zur Bildung von Kondensationsprodukten kommt, welche nicht weiter am Reaktionsgeschehen teilnehmen. Da dieser Verlauf mit dem aus *Abbildung 37* vergleichbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass Glucose weder mit Fructose noch mit HMF oder weiteren Intermediaten reagiert. Im Gegensatz zu Glucose wird die generierte Fructose über den Reaktionsverlauf von 300 min vollständig abgebaut. Aus 100 mmol/L Fructose werden hierbei 70 mmol/L HMF gebildet, was einer Gesamtausbeute (bezogen auf Saccharose) von 35 % HMF entspricht. Zum Vergleich ist in *Abbildung 39* der Abbau von Fructose und der Abbau von Fructose aus Saccharose und die entsprechende Bildung von HMF unter Standardreaktionsbedingungen dargestellt.





**Abbildung 39** Abbau von Fructose und Bildung von HMF in der Dehydratisierung von Fructose und von Fructose aus Saccharose unter Standardreaktionsbedingungen ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase,  $c(\text{HCl}) = 6,5 \text{ M}$ ,  $T = 56 \text{ }^\circ\text{C}$ , HFIP,  $R_{\text{eing}} = 1$  und  $t = 300 \text{ min}$ ).

Bei dem direkten Vergleich des Fructoseumsatzes von Fructose und von Fructose aus Saccharose ( $\text{Fructose}_{\text{Sacch}}$ ) sind leichte Abweichungen zu erkennen. Der Abbau von  $\text{Fructose}_{\text{Sacch}}$  erfolgt wesentlich schneller als der von Fructose. Nach 300 min Reaktionszeit ist  $\text{Fructose}_{\text{Sacch}}$  zu 100 % umgesetzt, wohingegen Fructose erst zu 85 % umgesetzt wurde. Eine mögliche Erklärung könnten die unterschiedlichen Formen in der die Fructosemoleküle vorliegen sein. Während  $\text{Fructose}_{\text{Sacch}}$  vorwiegend in der Furanoseform vorliegt, liegt in wässriger Lösung von Fructose ein Gleichgewicht aus der Furanose- und Pyranoseform vor. Ausgehend von der Furanoseform erfolgt ein schnellerer Fructoseumsatz zu HMF (vgl. Kap. 3.2.1). In Abhängigkeit der Umsätze zeigt die Bildung von HMF einen etwas anderen Verlauf. Durch den höheren Umsatz von  $\text{Fructose}_{\text{Sacch}}$  ist über den Reaktionsverlauf eine etwas höhere HMF-Ausbeute (künftig  $\text{HMF}_{\text{Sacch}}$ ) zu verzeichnen. Bis zu einer Reaktionszeit von 180 min liegt die Ausbeute von  $\text{HMF}_{\text{Sacch}}$  um 7-8 % höher als die Ausbeute von HMF aus Fructose ( $\text{HMF}_{\text{Fru}}$ ). Anschließend nähern sich die Ausbeuten von HMF an und nach 300 min Reaktionszeit ist die gebildete Menge  $\text{HMF}_{\text{Sacch}}$  (69 %) und  $\text{HMF}_{\text{Fru}}$  (72 %) vergleichbar.

Ein vergleichbares Ergebnis hat Saliger bei ihren Untersuchungen zur Herstellung von HMF in einem Gemisch aus DMSO/Wasser 80/20 v/v erhalten<sup>[51]</sup>. Beim Vergleich des Umsatzes von Fructose und Saccharose ist auch bei ihr ein schnellerer Umsatz der Fructose aus Saccharose zu beobachten als bei der reinen Fructose. Die Bildung von HMF ist dabei unabhängig vom Substrat identisch.

Hier konnte gezeigt werden, dass Saccharose grundsätzlich als alternative Rohstoffquelle für die Herstellung von HMF eingesetzt werden kann. Die gebildete Glucose ist bei den hier

untersuchten Reaktionsbedingungen relativ stabil und Fructose<sub>Sacch</sub> wird gut zu HMF umgesetzt. Es sind hierfür weitere Optimierungsversuche, im Speziellen für die Umsetzung oder Abtrennung der Glucose, nötig. Diese Untersuchungen sind nicht Bestandteil dieser Arbeit.

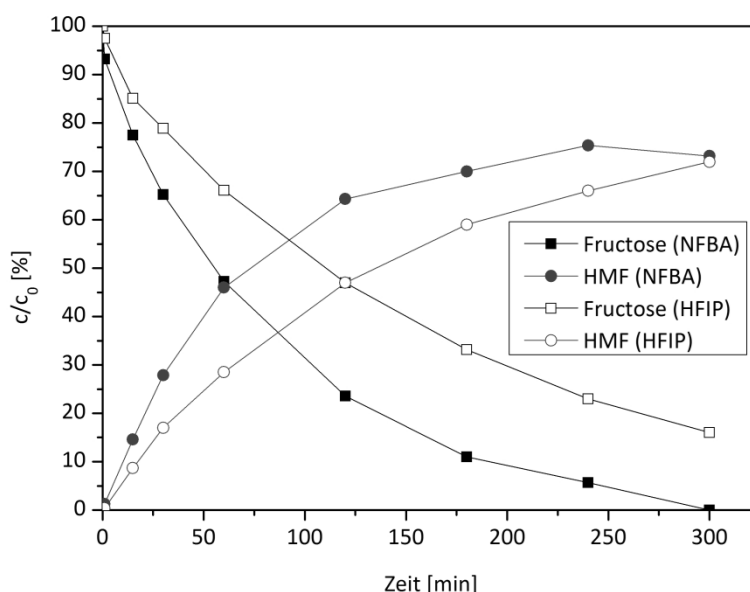
### 5.2.5 Nonafluor-tert-butylalkohol (NFBA) als alternatives Extraktionsmittel

Bei der Untersuchung weiterer fluorierter Alkohole als alternative Extraktionsmittel zu HFIP zeigt sich, dass vor allem NFBA für die Verwendung als selektives Extraktionsmittel für HMF gut geeignet ist (Kap. 5.1.7). Unter der Verwendung von NFBA ist keine Elektrolytzugabe nötig, um ein Zweiphasensystem zu generieren. Allerdings resultiert auch wie mit HFIP, keine vollständige Entmischung der wässrigen Phase von der organischen Phase. Beim Vergleich ergeben sich zwei Vorteile von NFBA gegenüber HFIP:

1. Der Siedepunkt von NFBA ist mit 45 °C noch geringer als der von HFIP (59 °C)
2. Wasser und NFBA bilden spontan ein zweiphasiges System

Darüber hinaus zeigt NFBA ebenso eine hohe Affinität zu HMF und weist einen hohen Verteilungskoeffizienten für HMF auf (ohne Elektrolytzugabe bei RT  $K_{\text{HMF}} = 34$  (Kap. 5.1.7)).

Im Folgenden soll ein direkter Vergleichsversuch zur Dehydratisierung von Fructose unter der Verwendung von HFIP und NFBA als Extraktionsmittel im zweiphasigen Reaktionssystem unter Standardreaktionsbedingungen ( $c_0 = 100$  mmol/L bezogen auf die wässrige Phase,  $c(\text{HCl}) = 6,5$  M,  $T = 56$  °C,  $R_{\text{eing}} = 1$  und  $t = 300$  min) durchgeführt werden.



**Abbildung 40** Dehydratisierung von Fructose im Zweiphasensystem unter Verwendung von HFIP oder NFBA als Extraktionsmittel ( $c_0(\text{Fructose}) = 100$  mmol/L bezogen auf die wässrige Phase,  $\text{HCl}$  (6,5 M),  $T = 56$  °C und  $R_{\text{eing}} = 1$ ).

Abbildung 40 zeigt den Fructoseabbau und die entsprechenden HMF-Ausbeuten unter der Verwendung von HFIP oder NFBA als Extraktionsmittel. Nach 300 min Reaktionszeit sind unter der Verwendung von NFBA als Extraktionsmittel ein vollständiger Fructoseumsatz und eine Ausbeute an HMF von 73 % zu beobachten. Nach gleicher Reaktionszeit beträgt der Umsatz unter Verwendung von HFIP als Extraktionsmittel lediglich 84 % und es wird eine vergleichbare  $A_{\text{HMF}} = 72 \%$  erreicht. Bei nahezu gleicher Ausbeute nach 300 min stellt der Verlauf der Bildung von HMF ein unterschiedliches Bild dar. Während mit NFBA HMF zunächst deutlich schneller und in höheren Ausbeuten gebildet wird, ist die erreichte Ausbeute nach 300 min Reaktionszeit die gleiche. Als mögliche Erklärung kann hierbei das unterschiedlich durchmischte Zweiphasensystem herangezogen werden. Während unter der Verwendung von HFIP bei einer Rührgeschwindigkeit von  $U = 500 \text{ U/min}$  ein vollständig durchmisches System ohne ersichtliche Phasenentmischung gegeben ist, ist es unter der Verwendung von NFBA nicht möglich, ein homogen gemischtes System zu generieren. Bei einer Rührgeschwindigkeit von  $U = 700 \text{ U/min}$  ist das System augenscheinlich nicht vollständig durchmischt und eine leichte Phasenentmischung mit großer Tröpfchenbildung ist zu beobachten. Es resultieren also verschiedene Zweiphasensysteme, welche die abweichenden Ergebnisse im Umsatz und der Ausbeute während der Reaktion erklären könnten. Diese Beobachtung wird durch die resultierenden Entmischungszustände ohne Rühren unter Reaktionsbedingungen bestärkt. Bei beiden Versuchen werden wässrige Phase und organisches Lösungsmittel im Volumenverhältnis von  $R_{\text{eing}} = 1$  eingesetzt. Während unter der Verwendung von NFBA ein zweiphasiges System mit  $R_{\text{NFBA}} = 0,8$  resultiert, ist die Entmischung unter Verwendung von HFIP etwas schlechter und es resultiert ein zweiphasiges System mit  $R_{\text{HFIP}} = 0,7$ . Das heißt, dass sich sowohl Fructose als auch HMF unterschiedlich in den Reaktionssystemen verteilen und es deshalb zu verschiedenen Effekten kommt, welche den Umsatz oder aber auch die Bildung von HMF beeinflussen. Ein weniger durchmisches System führt zu einer Konzentrierung von Fructose in der sich bildenden wässrigen Phase, damit zu einem beschleunigten Umsatz und zu einer schnelleren Bildung von HMF. Gleichzeitig kommt es zu einer verlangsamen oder limitierten Extraktion des gebildeten HMF, was wiederum eine geringere Stabilität über die Reaktionszeit mit sich bringt. Ist das System hingegen vollständig durchmischt, resultiert aus der verdünnten Fructoselösung ein langsamerer Umsatz in Kombination mit einer besseren Extraktion. Die verbesserte Extraktion wiederum führt zur Stabilisierung des gebildeten HMF.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass die Verwendung von NFBA unter den hier gewählten Bedingungen keine deutliche Verbesserung der Endausbeute von HMF in der Dehydratisierung von Fructose im Vergleich zu HFIP schafft. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit keine weiteren Untersuchungen zur Verwendung von NFBA oder anderen fluorierten Alkoholen als Extraktionsmittel in der Dehydratisierung von Fructose durchgeführt.

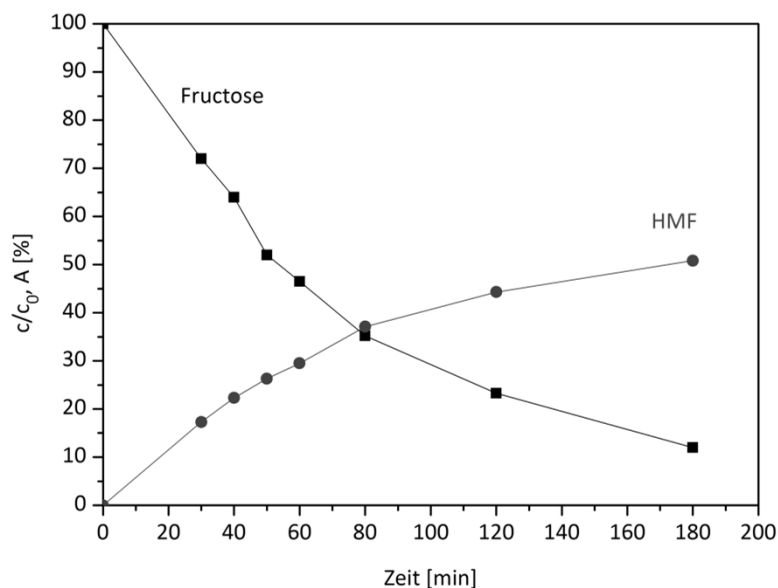
### 5.3 Heterogen katalysierte Dehydratisierung von Fructose

Neben den homogenen Katalysatorsäuren wird der Einsatz von heterogenen Katalysatoren in der Literatur für die Dehydratisierung von Fructose vielfach diskutiert. Von besonderem Interesse sind hierbei neben sauren Ionenaustauscherharzen wie zum Beispiel Lewatit und Amberlyst auch Zeolite. Der entscheidende Vorteil von heterogenen Katalysatoren ist die einfache Abtrennung nach der Reaktion und dem damit leichten Wiedereinsatzes des Katalysators. Darüber hinaus ist das Reaktionssystem nach der Katalysatorabtrennung weitestgehend frei von der eingesetzten Katalysatorsäure, was zur Minimierung von Nebenreaktionen führt. Zur Verwendung der heterogenen Katalysatoren im hier untersuchten zweiphasigen System, bestehend aus Wasser und HFIP, muss allerdings ein Elektrolyt zur Phasentrennung hinzu gegeben werden.

In dieser Arbeit soll der oft in der Dehydratisierung von Fructose eingesetzte heterogene Katalysator Amberlyst 15 unter Verwendung des Zweiphasensystems Wasser/HFIP/NaCl betrachtet werden. Nach den ersten Ergebnissen soll eine Variation von verschiedenen Versuchsparametern erfolgen. Hierbei soll die Fructosekonzentration, der Wiedereinsatz des Katalysators und die Übertragbarkeit in einen größeren Maßstab Bestandteil der Untersuchungen sein.

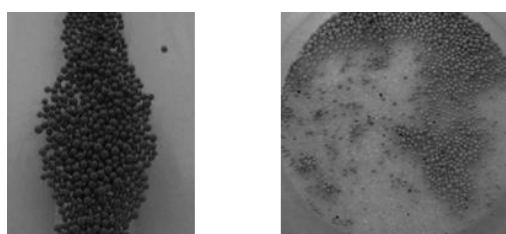
#### 5.3.1 Amberlyst 15 im zweiphasigen System

Die gewählten Versuchsbedingungen für die erste Untersuchung entsprechen weitestgehend den Standardreaktionsbedingungen unter Einsatz der homogenen Katalysatorsäure. Die Temperatur wird auf Grund von gegebenen Literaturdaten etwas höher gewählt und die Katalysatorkonzentration ist deutlich geringer. Der erste Versuch wird nicht in dem standardmäßig eingesetzten Reaktorsystem durchgeführt, sondern ein weiterer vergleichbarer Reaktor verwendet (*Kap. 4.3*). Die gewählten Reaktionsbedingungen sind:  $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  (18 g/L), Amberlyst 15 (18 g/L), NaCl (180 g/L),  $T = 100 \text{ °C}$ ,  $t = 180 \text{ min}$  und  $R_{\text{eing}} = 1$ .



**Abbildung 41** Heterogen katalysierte Dehydratisierung von Fructose im zweiphasen System unter Verwendung von HFIP als Extraktionsmittel ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase, Amberlyst 15 (18 g/L), NaCl (180 g/L),  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , HFIP und  $R_{\text{eing}} = 1$ ).

Die **Abbildung 41** zeigt den Abbau von Fructose und die gebildete Menge HMF beim Umsatz von Fructose mit Amberlyst 15 im zweiphasigen Reaktionssystem mit HFIP als Extraktionsmittel. Nach 180 min Reaktionszeit ist ein Fructoseumsatz von 88 % und eine HMF-Ausbeute von 51 % zu beobachten. Als zu quantifizierende Nebenprodukte treten Ameisensäure und Lävulinsäure in geringer Menge (3 %) auf. Damit ergibt sich in der Kohlenstoffbilanz eine Differenz von etwa 34 %. Hierbei kann es sich um nicht zu quantifizierende und quantifizierende Neben- oder Polymerprodukte handeln. Darüber hinaus ist es möglich, dass sowohl Fructose als auch gebildetes HMF oder Zwischenstufen und/oder Humine am Katalysator adsorbiert sind und somit in Lösung nicht nachgewiesen und quantifiziert werden können. Eine starke visuelle Veränderung hat sich am eingesetzten Katalysator gezeigt. Vor der Reaktion handelt es sich um gleichmäßige dunkelgraue Kugeln (**Bild 4, links**), wohingegen sich ein verändertes Bild nach der Reaktion zeigt. Der Katalysator ist nach der Reaktion entfärbt (beige-hellgrau) und die Kugeln sind teilweise zermahlen.



**Bild 4** Amberlyst 15, links: vor dem Einsatz in der Dehydratisierung von Fructose (gleichmäßige dunkelgraue Kugeln, rechts: nach dem Einsatz in der Dehydratisierung von Fructose (ungleichmäßige beige-hellgraue Kugeln).

Zur Untersuchung des Wiedereinsatzes soll der Katalysator ein zweites Mal in der Dehydratisierung von Fructose eingesetzt werden. Es ist zu erwarten, dass der Katalysator durch die hohe Salzfracht und die zerstörte Struktur eine deutlich geringere Aktivität zeigen wird. Der Katalysator aus dem Versuch 5.3.1 wird ohne weitere Behandlung oder Regeneration in der gleichen Reaktion ein weiteres Mal eingesetzt.

**Tabelle 23** Wiederholter Einsatz von Amberlyst 15 als heterogener Katalysator in der Dehydratisierung von Fructose ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  bezogen auf die wässrige Phase, Amberlyst 15 (18 g/L),  $c(\text{NaCl}) = 180 \text{ g/L}$ ,  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , HFIP und  $R_{\text{eing}} = 1$ ).

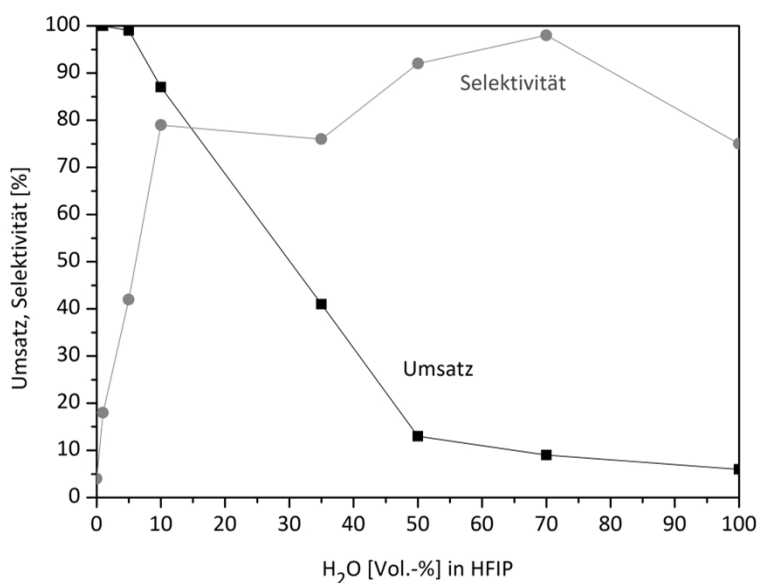
Amberlyst 15	U [%]	A [%]	S [%]
Erster Einsatz	88	51	58
Zweiter Einsatz	17	6	35

Wie erwartet verliert der Katalysator durch den wiederholten Einsatz stark an Aktivität und es werden unter gleichen Bedingungen nur noch ein Umsatz von 17 % und eine Ausbeute von 6 % beobachtet. Die Desaktivierung des Katalysators ist auf die hohe Salzkonzentration (NaCl 180 g/L), welche nötig ist, um ein Zweiphasensystem zu generieren, zurückzuführen. Das Salz blockiert die aktiven Zentren, so dass ein Umsatz von Fructose nicht möglich ist. Darüber hinaus muss zur vollständigen Durchmischung des Systems unter starkem Rühren gearbeitet werden, so dass die Katalysatorkugeln teilweise zerschlagen werden. Die zerstörten Katalysatorkugeln in Kombination mit der hohen Salzfracht führen zur Desaktivierung und einem nicht ohne vorherige Regenerierung möglichen Wiedereinsatzes des Katalysators im zweiphasigen System Wasser/HFIP/NaCl.

Es folgen keine weiteren Optimierungsversuche für die Dehydratisierung von Fructose im Zweiphasensystem unter der Verwendung von Amberlyst 15 als Katalysator.

### 5.3.2 Amberlyst 15 im einphasigen System

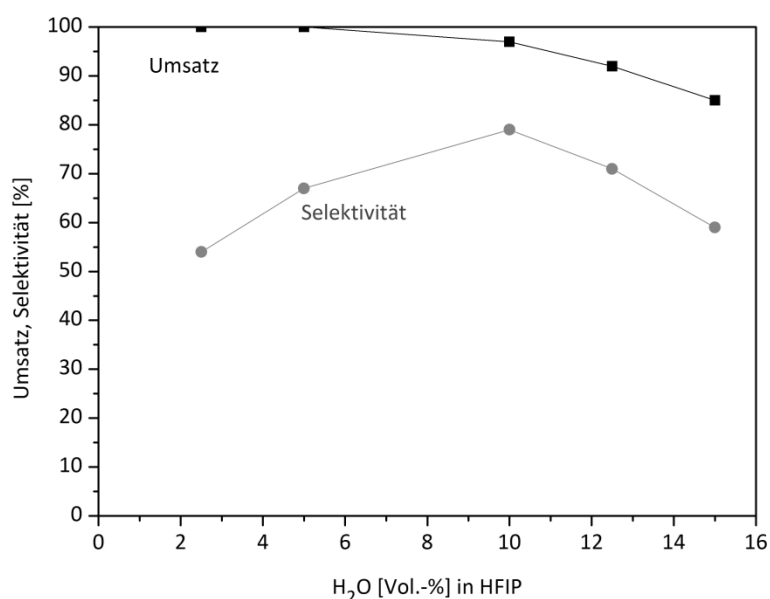
Wie sich gezeigt hat (Kap. 5.3.1), ist der Wiedereinsatz von Amberlyst 15 unter der Verwendung des zweiphasigen Systems (Wasser/HFIP/NaCl) auf Grund der Desaktivierung durch die hohe Salzfracht nicht gegeben. Ohne die Zugabe eines Elektrolyten ist es allerdings nicht möglich, ein zweiphasiges Reaktionssystem zu generieren. Im Folgenden soll deshalb untersucht werden, ob sich das einphasige System (Wasser/HFIP) als Reaktionssystem für die Dehydratisierung von Fructose eignet. Dafür wird zunächst ein Screening der Dehydratisierung von Fructose in HFIP mit variierendem Wasseranteil (0 - 100 Vol.-%) und Amberlyst 15 als Katalysator im kleinen Maßstab (10 mL) durchgeführt.



**Abbildung 42** Umsatz und Selektivität in der Dehydratisierung von Fructose in HFIP mit variierendem Wasseranteil ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$ , Amberlyst 15 (18 g/L),  $t = 180 \text{ min}$ ,  $T = 100 \text{ °C}$  und 0-100 Vol.-% H<sub>2</sub>O in HFIP).

In *Abbildung 42* sind die Ergebnisse für den Fructoseumsatz und die Selektivität für HMF unter Verwendung eines einphasigen Reaktionssystems (HFIP/Wasser) mit variierendem Wasseranteil dargestellt. Es zeigt sich eine eindeutige Abhängigkeit des Fructoseumsatzes und der Selektivität zu HMF vom Wasseranteil in HFIP. In reinem HFIP ist nach 180 min Reaktionszeit die gesamte Fructosemenge abgebaut und nur eine geringe Selektivität für die Bildung von HMF (4 %) zu beobachten. Hierbei ist die vermehrte Bildung von Fructosekondensationsprodukten (Difructoseanhydrid) oder anderen Nebenprodukten denkbar. Mit zunehmendem Wasseranteil nimmt der Fructoseumsatz deutlich ab, was eine Steigerung der Selektivität zur Folge hat. Bei geringen Umsätzen wird nur wenig HMF gebildet, was zu sehr kleinen Konzentrationen und möglicherweise ungenauen Messergebnissen führt. Aus diesem Grund sollten die angegebenen Selektivitäten im Bereich von 50-100 Vol.-% H<sub>2</sub>O etwas kritisch betrachtet werden. Besonders interessant sind die Ergebnisse für den Umsatz und die Selektivität bei einem Wasseranteil von 10 Vol.-%. Hierbei tritt ein guter Umsatz 87 % in Kombination mit einer hohen Selektivität 79 % auf. Das Ergebnis macht deutlich, dass im einphasigen Reaktionssystem mit HFIP/Wasser und unter der Verwendung von Amberlyst 15 als Katalysator, der Anteil von Wasser eine sehr große Rolle spielt und einen entscheidenden Einfluss auf den Fructoseumsatz und die HMF Selektivität hat.

Nach dem ersten Screening soll im Folgenden der Wasseranteil in HFIP in einem kleineren Volumenanteilsbereich (2,5-15 Vol.-%) variiert werden und die Reaktion aus dem 10 mL Maßstab in den größeren Maßstab (100 mL) auf den Glasreaktor übertragen werden.



**Abbildung 43** Umsatz und Selektivität in der Dehydratisierung von Fructose mit Amberlyst 15 im Einphasensystem (Wasser/HFIP mit 2,5 - 15 Vol.-% Wasser,  $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$ , Amberlyst 15 (18 g/L),  $t = 240 \text{ min}$  und  $T = 87 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Abbildung 43 zeigt die Ergebnisse des Fructoseumsatzes und der Selektivität zu HMF in Abhängigkeit vom Wasseranteil in HFIP. Es wird erneut deutlich, dass der Wasseranteil in HFIP einen enormen Einfluss auf die Dehydratisierung von Fructose hat. Liegt dieser bei 2,5 Vol.-% ist nach 240 min ein vollständiger Fructoseabbau mit einer Selektivität von 54 % erreicht. Mit weiter zunehmendem Wasseranteil nimmt der Fructosumsatz ab, wohingegen die Selektivität bei einem Wasseranteil von 10 Vol.-% mit 79 % ein Maximum erreicht. Im weiteren Verlauf ist mit zunehmendem Wasseranteil eine weitere Umsatzabnahme in Kombination mit einer schlechter werdenden Selektivität zu beobachten.

Als Erklärungsansatz können hierfür die Verteilung und der Aufenthalt von Wasser im Reaktionssystem HFIP/Wasser und Amberlyst 15 herangezogen werden. Es ist möglich, dass sich um den Ionentauscher (Amberlyst 15) und in den Poren ein Wasserfilm bildet. Durch die sauren funktionellen Gruppen des Ionentauschers kommt es in Abhängigkeit vom Wasseranteil somit zu verschiedenen stark konzentrierten sauren Reaktionsphasen direkt am Ionentauscher. Je größer der Volumenanteil an Wasser in HFIP ist, desto größer ist die den Ionentauscher umgebene Hydrathülle. Zusätzlich ist es wahrscheinlich, dass sich Fructose, welche eine höhere Löslichkeit und Affinität zu Wasser als zu HFIP aufweist, vermehrt im Wasserfilm um den Ionentauscher aufhält. Auch hierbei kommt es durch verschiedene Wasseranteile zu verschiedenen stark konzentrierten Fructoselösungen. Sowohl die Säurestärke als auch die Fructosekonzentration am Katalysator könnten sich somit über den Wasseranteil regulieren lassen.

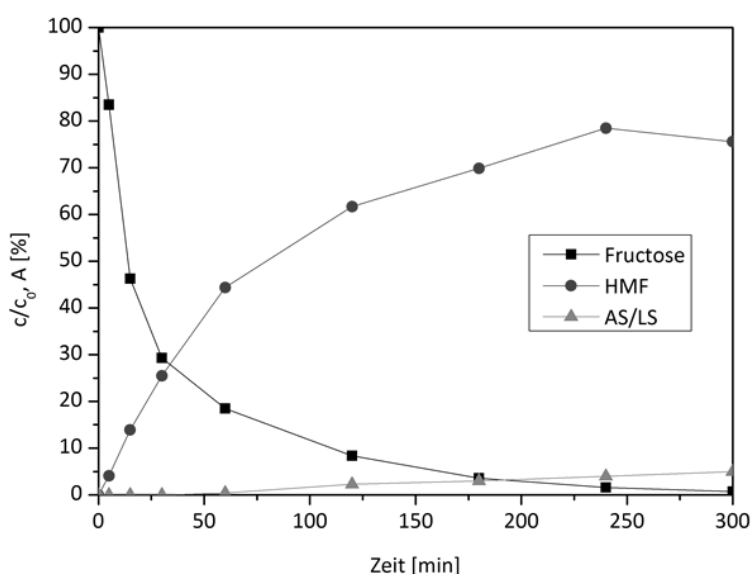


Allgemein kann zusammengefasst werden, dass ein großer Wasseranteil in HFIP zu einer großen Hydrathülle um den Ionentauscher führt. Daraus resultieren eine niedrige  $H^+$ -Konzentration und eine niedrige Fructosekonzentration. Es kommt zu einer langsamen Reaktion und zur Bildung von wenigen Nebenprodukten. Dies spiegelt sich in den geringen Fructoseumsätzen und den guten Selektivitäten wider. Das gegenteilige Verhalten tritt bei einem geringen Wasseranteil auf. Hierbei wird eine kleine Hydrathülle mit hoher  $H^+$ -Konzentration und hoher Fructosekonzentration generiert. Die Dehydratisierung läuft sehr schnell ab und es kommt zur vermehrten Bildung von Nebenprodukten wie Ameisensäure und Lävulinsäure durch Folge- und Zersetzungsreaktionen. Das Ergebnis sind sehr schnelle Umsätze in Kombination mit geringen Selektivitäten. Durch die Variation des Wasseranteils kann somit die Säurestärke und auch die Höhe der Fructosekonzentration reguliert werden.

Zur Bestätigung dieser These müssen weitere Tests zu variierenden Mischungen HFIP/Wasser mit verschiedenen Wasseranteilen und Untersuchungen am Katalysator und der aufgenommenen Wassermenge durchgeführt werden. Diese und weitere Untersuchungen zur Dehydratisierung von Fructose mit Amberlyst 15 und variierendem Wasseranteil und zusätzlichem Temperatureinfluss sind nicht mehr Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Für die folgenden Untersuchungen wird HFIP/Wasser mit 10 Vol.-% Wasser, Amberlyst 15 (18 g/L), Fructose (18 g/L) und  $T = 87^\circ\text{C}$  als Standardreaktionssystem definiert.

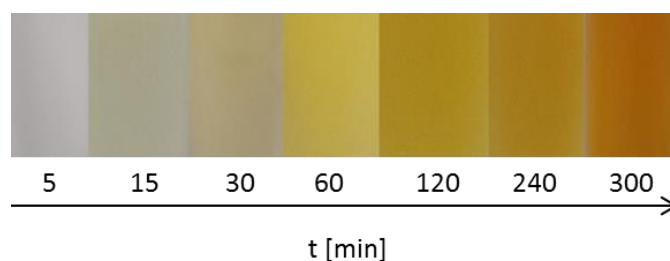
#### *Farbverlauf der Reaktion*

In *Kapitel 5.2.1.1* wurde der Farbverlauf des Reaktionssystems in der Dehydratisierung von Fructose mit HCl beschrieben. Hierbei ist eine deutliche Rotfärbung, welche vermutlich auf die Bildung von CMF als Intermediat zurückzuführen ist, zu beobachten. Zur Verdeutlichung des Reaktionsverlaufes der Dehydratisierung von Fructose mit Amberlyst 15 ist im Folgenden der Abbau von Fructose, die Bildung von HMF und von Ameisensäure und Lävulinsäure über die Reaktionszeit dargestellt. Ergänzend ist der Farbverlauf der Reaktionslösung bildlich dargestellt.



**Abbildung 44** Dehydratisierung von Fructose mit Amberlyst 15 im einphasigen Reaktionssystem (HFIP/Wasser mit 10 Vol.-% Wasser,  $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  (18 g/L), Amberlyst 15 (18 g/L) und  $T = 87^\circ \text{C}$ ).

Abbildung 44 zeigt zunächst den schnellen Abbau von Fructose innerhalb der ersten 50 min. In diesem Zeitraum werden gut 80 % Fructose umgesetzt, jedoch lediglich 45 % HMF gebildet. Neben der Umsetzung zu HMF werden vermehrt Kondensationsprodukte von Fructose gebildet. Diese werden im weiteren Reaktionsverlauf sukzessive abgebaut und auch zu HMF umgesetzt. In den folgenden 250 min Reaktionszeit werden die verbleibenden 20 % Fructose umgesetzt und etwa 35 % HMF gebildet. Sodass ein Maximum von 79 % gebildetem HMF nach 240 min erreicht wird. Neben HMF werden in geringen Mengen Lävulin- und Ameisensäure (4-5 %) als Nebenprodukte identifiziert. Somit fehlen in der Stoffbilanz etwa 15 %. Es ist auffällig, dass in allen Versuchen unter den Standardreaktionsbedingungen und dem Einsatz von Amberlyst 15 diese Differenz zu verzeichnen ist. Mit der Bildung von löslichen Polymerprodukten und Huminen und der möglichen Adsorption von Edukt, Produkt oder Zwischenstufen am Katalysator lässt sich der Verlust in der Stoffbilanz begründen.



**Abbildung 45** Typischer Farbverlauf der Reaktionslösung in der Dehydratisierung von Fructose mit Amberlyst 15 (Wasser/HFIP mit 10 Vol.-% Wasser,  $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  (18 g/L),  $c(\text{Amberlyst 15}) = 18 \text{ g/L}$ ,  $t = 300 \text{ min}$  und  $T = 87^\circ \text{C}$ ).

*Abbildung 45* zeigt beispielhaft den allgemeinen Farbverlauf der Dehydratisierung von Fructose mit Amberlyst 15 im Standardreaktionssystem. Anfänglich ist kaum eine Farbänderung der Reaktionslösung zu beobachten. Nach etwa 30 min Reaktionszeit beginnt die Reaktionslösung die für die HMF-Bildung typische Gelbfärbung anzunehmen. In *Abbildung 44* ist zu sehen, dass zu diesem Zeitpunkt etwa 20 % HMF gebildet wurden. Im weiteren Verlauf vertieft sich mit zunehmender HMF-Menge der Gelbton. Es kommt allerdings nicht zu einer tiefbraunen oder schwarzen Färbung der Reaktionslösung. Das lässt vermuten, dass lediglich eine geringe Menge an Polymeren oder/und Huminen gebildet wird. Nach Abbruch der Reaktion ist die Farbe der Reaktionslösung tiefgelb bis bernsteinfarben, wobei etwa 80 % HMF gebildet wurden. Zusätzlich sind etwa 5 % Lävulin- und Ameisensäure als Nebenprodukte nachgewiesen wurden.

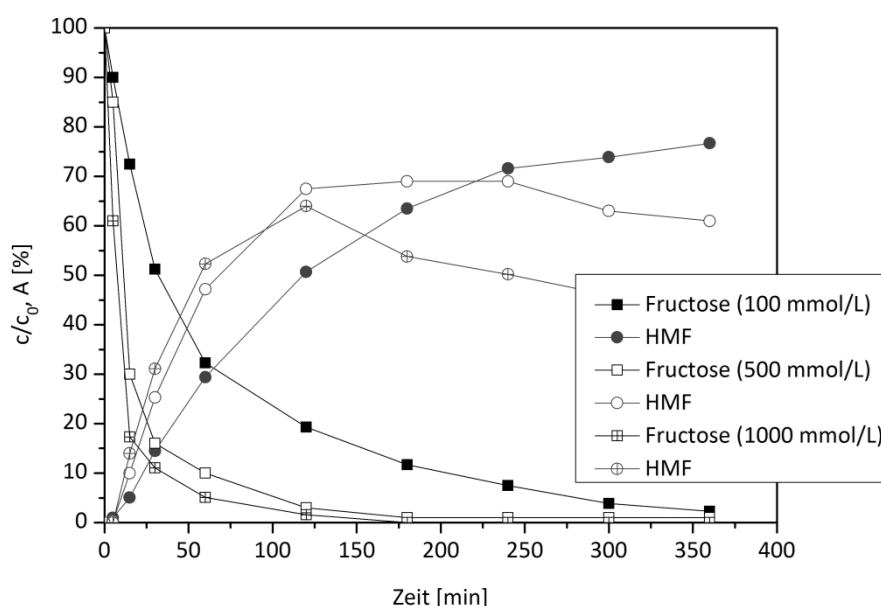
Zur Identifizierung der fehlenden 15 % in der Stoffbilanz sind weitere Untersuchungen des eingesetzten Katalysators nötig. Hierbei wäre zu beachten, dass sowohl noch nicht umgesetzte Fructose oder HMF als auch gebildete Huminen sich in den Katalysatorporen oder adsorbiert an der Katalysatoroberfläche befinden. Darüber hinaus können in HFIP lösliche Polymere gebildet worden sein, welche nicht als unlösliche schwarzbraune Partikel in der Reaktionslösung sichtbar sind. Diese Untersuchungen sind nicht Bestandteil dieser Arbeit.

### 5.3.3 Herstellung von HMF aus Fructose

Es hat sich gezeigt, dass die Dehydratisierung von Fructose im einphasigen Reaktionssystem (HFIP/Wasser) unter Verwendung von Amberlyst 15 als Katalysator unter bestimmten Bedingungen sehr gute Umsätze und Selektivitäten erzielt. Durch die Variation des Wasseranteils konnte in ersten Versuchen eine entscheidende Beeinflussung des Fructose-Umsatzes und der Selektivität zu HMF festgestellt werden. Im Folgenden soll der Einfluss von unterschiedlichen Fructoseanfangskonzentrationen und der Wiedereinsatz des Katalysators näher untersucht werden.

#### 5.3.3.1 Fructosekonzentration

In *Kapitel 5.2.2.6*, dass es mit zunehmender Eduktkonzentration es durch vermehrte Nebenreaktionen zu schlechter werdenden Ergebnissen für die Ausbeute und Selektivität kommt. Unter der Verwendung der Standardreaktionsbedingungen kann in der heterogen katalysierten Dehydratisierung mit einer Fructoseanfangskonzentration von 100 mmol/L eine sehr gute HMF-Ausbeute erzielt werden (*Kap. 5.3.2.1*). Im Folgenden soll untersucht werden, welchen Einfluss eine erhöhte Fructoseanfangskonzentration auf den Umsatz und die Ausbeute in der mit Amberlyst 15 katalysierten Dehydratisierung von Fructose im einphasigen Reaktionssystem Wasser/HFIP hat. Unter den Standardreaktionsbedingungen werden neben  $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$  auch  $c_0(\text{Fructose}) = 500 \text{ mmol/L}$  und  $1000 \text{ mmol/L}$  eingesetzt (*Abbildung 46*).



**Abbildung 46** Einfluss der Fructoseanfangskonzentration auf den Fructoseabbau und die HMF-Ausbeute in der Dehydratisierung von Fructose (Amberlyst 15 ( $c = 18 \text{ g/L}$ ,  $90 \text{ g/L}$  und  $180 \text{ g/L}$ ),  $T = 87^\circ\text{C}$ ,  $10 \text{ Vol.}\% \text{ H}_2\text{O}$  in HFIP und  $c_0(\text{Fru}) = 100 \text{ mmol/L}$ ,  $500 \text{ mmol/L}$  und  $1000 \text{ mmol/L}$ ).

In *Abbildung 46* ist der Abbau von Fructose und die HMF-Ausbeute in Abhängigkeit der eingesetzten Fructosekonzentration dargestellt. Es zeigt sich, dass bei allen drei untersuchten Anfangskonzentrationen in den ersten 60 min Reaktionszeit ein sehr schneller Fructoseabbau erfolgt. Während bei  $100 \text{ mmol/L}$  zu diesem Zeitpunkt der Umsatz bei etwa  $70 \%$  liegt, sind es bei  $500 \text{ mmol/L}$  und  $1000 \text{ mmol/L}$  bereits  $90 - 95 \%$ . Mit dem schnellen Fructoseumsatz bei höheren Konzentrationen ist eine schnellere Bildung von HMF verbunden. Der anfängliche Abbau von Fructose ist auch hier vermutlich auf die Bildung von Fructose-Kondensationsprodukten zurückzuführen. Diese werden im weiteren Verlauf der Reaktion wieder abgebaut und umgesetzt, so dass bei  $500 \text{ mmol/L}$  und  $1000 \text{ mmol/L}$  nach etwa  $180 \text{ min}$  und bei  $100 \text{ mmol/L}$  nach über  $360 \text{ min}$  ein Vollumsatz erreicht ist. In allen drei Ansätzen wird allerdings deutlich weniger HMF gebildet als Fructose umgesetzt wird. Nach  $60 \text{ min}$  Reaktionszeit sind es bei  $100 \text{ mmol/L}$  gut  $30 \%$  HMF und bei  $500 \text{ mmol/L}$  und  $1000 \text{ mmol/L}$  etwa  $50 \%$  HMF. Während bei  $100 \text{ mmol/L}$  nach  $360 \text{ min}$   $77 \%$  HMF gebildet sind, wird das Maximum bei  $500 \text{ mmol/L}$  ( $70 \%$  HMF) und  $1000 \text{ mmol/L}$  ( $65 \%$  HMF) bereits nach  $120 \text{ min}$  Reaktionszeit erreicht. Der Verlust von HMF bei höheren Fructosekonzentrationen lässt sich zum einen mit einer höheren Wahrscheinlichkeit für Konkurrenzreaktionen und der damit verbundenen Bildung von Huminen und zum anderen mit einer vermehrte Adsorption der Substanzen am Katalysator begründen.

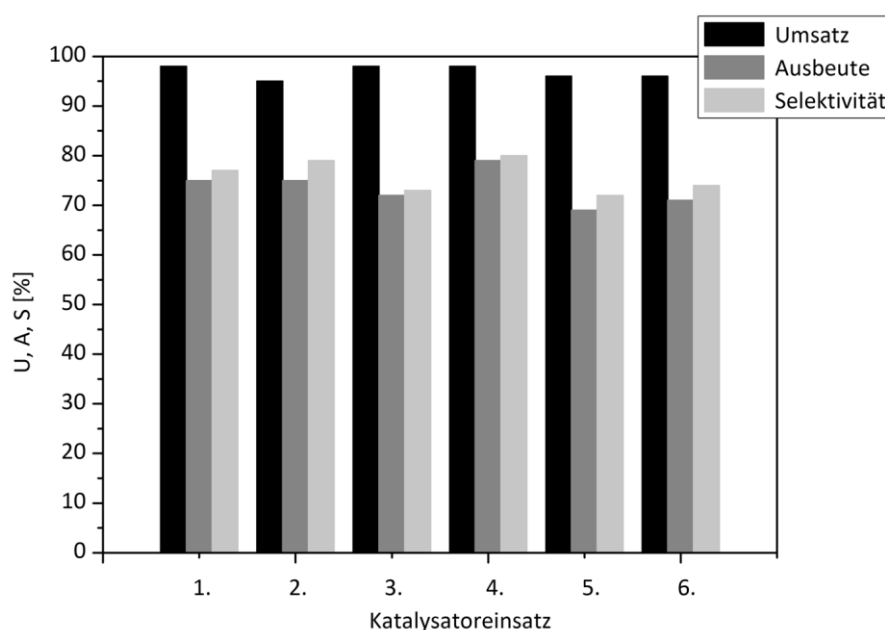
Kuster<sup>[41]</sup> hat bereits eine abnehmende HMF-Selektivität mit steigender Fructoseanfangskonzentration damit begründet, dass durch die hohe Fructosekonzentration die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Huminen steigt. Durch die Anwesenheit von mehr

Teilchen (hohe Fructosekonzentration) steigt die Wahrscheinlichkeit für das Aufeinandertreffen einzelner Teilchen. Somit kommt es zu vermehrten Nebenreaktionen und damit zur schlechter werdenden HMF-Ausbeute.

### 5.3.3.2 Wiedereinsatz des Katalysators

Für die effektive Verwendung von heterogenen Katalysatoren ist es wichtig, dass ein Wiedereinsatz gegeben ist. Somit kann der Vorteil der leichten Abtrennbarkeit gegenüber homogenen Katalysatoren mit dem erneuten Einsatz kombiniert werden. Darüber hinaus ist mit einem langzeitstabilen heterogenen Katalysator neben dem Einsatz im Batch-Reaktor System, wie es in dieser Arbeit betrachtet wird, ebenso der Einsatz im kontinuierlichen Reaktor-System denkbar.

Zur Untersuchung des Wiedereinsatzes wird im Folgenden die Dehydratisierung von Fructose mit Amberlyst 15 über mehrere Zyklen durchgeführt und somit getestet, ob sich dieser für erneute Einsätze und den möglichen kontinuierlichen Betrieb eignet. Die gewählten Reaktionsbedingungen entsprechen hier den Standardreaktionsbedingungen ( $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$ , 10 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  in HFIP, Amberlyst 15 (18 g/L),  $T = 85 - 87^\circ\text{C}$  und  $V_{\text{Reaktion}} = 100 \text{ mL}$ ).



**Abbildung 47** Untersuchung zum Wiedereinsatz des Katalysators Amberlyst 15 in der Dehydratisierung von Fructose im einphasigen System (HFIP/Wasser mit 10 Vol.-% Wasser,  $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$ , Amberlyst 15 (18 g/L),  $T = 85 - 87^\circ\text{C}$  und  $t = 240 \text{ min}$ ).

Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse zum Umsatz, zur Ausbeute und zur Selektivität beim wiederholten Einsatz von Amberlyst 15 in der Dehydratisierung von Fructose. Durch den erneuten Einsatz von Amberlyst 15 über sechs Zyklen können Fructoseumsätze von 95-98 %

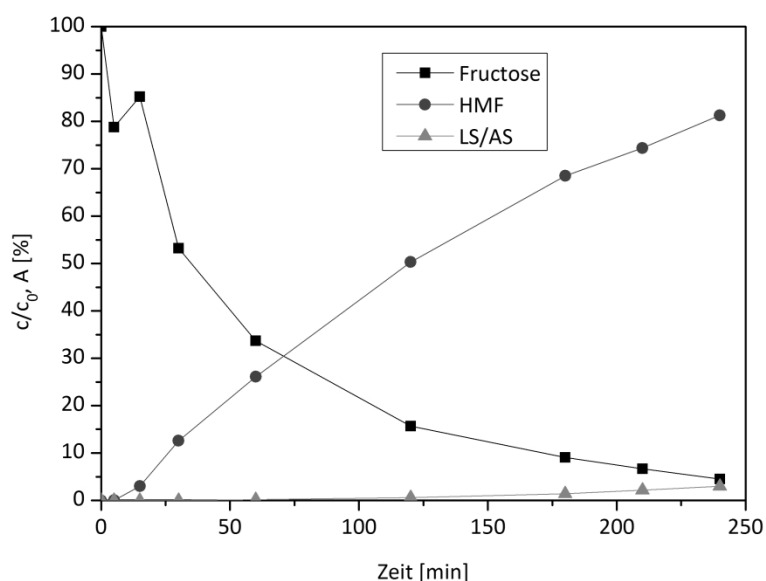
mit Selektivitäten von 73-80 % erzielt werden. Es ist kein Verlust der Katalysatoraktivität zu beobachten. Die leichten Schwankungen in Umsatz und Selektivität sind auf leichte Temperaturschwankungen bei den einzelnen Versuchen zurückzuführen.

Sampath<sup>[70]</sup> hat ebenfalls den Wiedereinsatz von Amberlyst 15 in der Dehydratisierung von Fructose untersucht. Er verwendete dabei DMSO und DMF als Lösungsmittel. Hierbei war in Anwesenheit von DMSO ein Wiedereinsatz von Amberlyst 15 über mehrere Zyklen gegeben. Bei DMF ging die Katalysatoraktivität bereits nach dem zweiten Einsatz durch Neutralisation der Aminogruppen mit Säuregruppe vom Katalysator verloren.

Die hier durchgeführte Untersuchung zeigt ebenfalls, dass der Amberlyst 15 grundsätzlich für einen Wiedereinsatz in der Dehydratisierung von Fructose bei einer Temperatur von 87 °C im System Wasser/HFIP geeignet ist. Demnach eignet sich der Katalysator neben dem Einsatz im Batch-Betrieb ebenso für den Einsatz über einen längeren Zeitraum in kontinuierlicher Reaktionsführung.

#### 5.3.3.4 Übertragbarkeit in den größeren Maßstab

Zur Herstellung größerer Mengen HMF bzw. Reaktionslösung, welche HMF enthält, ist eine Übertragung aus dem 100 mL Maßstab in einen größeren Maßstab nötig. Wie vorherige Versuche gezeigt haben, sind bereits kleinste Abweichungen von der Reaktionstemperatur entscheidend und können Einfluss auf den Fructoseumsatz oder die HMF-Ausbeute haben. Aus diesem Grunde ist eine problemlose Übertragung der Reaktion in ein anderes Reaktorsystem nicht unbedingt gegeben. Für die folgende Untersuchung wird ein doppelwandiger Edelstahlreaktor mit Impellerrührer benutzt (*Bild 3, Kap. 4.3.2.5*). Die Reaktionsbedingungen entsprechen den Standardreaktionsbedingungen (HFIP/Wasser mit 10 Vol.-% Wasser,  $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$ , Amberlyst 15 (18 g/L) und  $T = 87 \text{ °C}$ ).



**Abbildung 48** Dehydratisierung von Fructose mit Amberlyst 15 im 1 L Maßstab (HFIP/Wasser mit 10 Vol.-% Wasser,  $c_0(\text{Fructose}) = 100 \text{ mmol/L}$ ,  $c(\text{Amberlyst 15}) = 18 \text{ g/L}$  und  $T = 87^\circ \text{C}$ ).

Abbildung 48 zeigt den Fructoseabbau und die Bildung von HMF und AS/LS im einphasigen Reaktionssystem aus HFIP/Wasser mit 10 Vol.-% Wasser im 1L Maßstab. Nach 240 min Reaktionszeit ist ein Fructoseumsatz von 95 % und eine HMF-Ausbeute von 81 % zu verzeichnen. Als Nebenprodukte werden Ameisen- und Lävulinsäure zu 3 % gebildet. Dieses Ergebnis entspricht den Ergebnissen aus den vorherigen Untersuchungen im 100 mL Maßstab und macht deutlich, dass hier eine problemlose Übertragung der Dehydratisierung von Fructose in den 1 L Maßstab gegeben ist.

## 6 Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, unter dem Einsatz eines neuen zweiphasigen Reaktionssystems die wichtige Schlüsselverbindung 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) aus Kohlenhydraten herzustellen. Entscheidend ist der Einsatz von Hexafluorisopropanol (HFIP), welches hier erstmals in der Synthese von HMF Anwendung gefunden hat. Das zunächst verwendete zweiphasige System, bestehend aus einer wässrigen Reaktionsphase und einer HFIP-Extraktionsphase, zeigte vielversprechende Eigenschaften und konnte sehr erfolgreich für die Herstellung von HMF genutzt werden. Im Verlauf der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass auch die Anwendung eines monophasischen Wasser/HFIP-Systems unter Einsatz eines heterogenen Katalysators einen weiteren interessanten Aspekt in der Synthese von HMF darstellt.

Vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen zur Herstellung von HMF musste das System Wasser/HFIP unter verschiedenen Einflüssen auf seine Eigenschaften und die potentielle Nutzung als Reaktionssystem für die Dehydratisierung von Kohlenhydraten hin untersucht werden. Ebenso musste die Funktion von HFIP als geeignetes Extraktionsmittel für HMF sichergestellt werden.

Untersuchungen zu Wasser/HFIP machen deutlich, dass dieses System interessante Eigenschaften aufweist. So sind Wasser und HFIP grundsätzlich bei Raumtemperatur vollständig miteinander mischbar, jedoch resultiert durch den Einfluss von Salz, Säure und Temperatur ein zweiphasiges System. In Abhängigkeit der Bedingungen ändern sich die Zusammensetzungen der einzelnen Phasen und damit die Eigenschaften des Systems. NaCl und HCl erweisen sich als geeignete Elektrolyte, welche zu einer schnellen und klaren Phasentrennung von Wasser und HFIP führen. Das zweiphasige System resultiert in einer wasserreichen und einer HFIP-reichen Phase und in Abhängigkeit der zugegebenen NaCl-Menge werden verschieden stark entmischte Systeme generiert. Der Einsatz einer 6,5 M HCl als wässrige Phase in Kombination mit HFIP zeigt vergleichbare Eigenschaften und stellt damit ein potentiell Reaktionssystem für die Umsetzung von Fructose zu HMF dar.

Anschließend Untersuchungen zu einer möglichen Extraktion von HMF in HFIP lieferten sehr überraschend, extrem gute Ergebnisse. HFIP stellt sich als besonders geeignetes Extraktionsmittel für HMF aus Wasser dar. In Abhängigkeit der zugegebenen NaCl-Menge werden sehr hohe Verteilungskoeffizienten für HMF ( $K_{\text{HMF}}$ ) von bis zu 120 bei einem Phasenvolumenverhältnis von 1 und Raumtemperatur erhalten.

Eine darauf folgende Betrachtung der Temperaturabhängigkeit des  $K_{\text{HMF}}$  zeigt zwar, dass dieser mit zunehmender Temperatur kleiner wird, jedoch dieser Trend nur einen geringen Einfluss auf die gesamte extrahierte HMF-Menge hat. So nimmt der  $K_{\text{HMF}}$  zwischen 20 °C und 140 °C in einem System mit 80 g/L NaCl zwar von 32 auf 10 ab, allerdings bedeutet das immer noch eine extrahierte HMF-Gesamtmenge von 91 %.



Vergleichsversuche mit dem in der Literatur für die Extraktion von HMF oft verwendeten Methylisobutylketon (MIBK) machen deutlich, dass hierbei durch die Zugabe von NaCl kaum eine Steigerung des geringen  $K_{\text{HMF}}$  von etwa 1 möglich ist.

Neben der sehr guten Extraktion von HMF ist es von Bedeutung, wie sich mögliche Edukte der säurekatalysierten Dehydratisierung von Kohlenhydraten in dem System Wasser/HFIP/Elektrolyt verteilen. Es hat sich gezeigt, dass Fructose, Glucose und auch Saccharose nahezu vollständig in der wässrigen Reaktionsphase verbleiben, was sich in sehr kleinen Verteilungskoeffizienten von 0,04 bis 0,15 widerspiegelt. Diese Tatsache macht die Nutzung des Systems Wasser/HFIP/HCl zur Herstellung von HMF aus Kohlenhydraten besonders interessant.

Neben NaCl wurden weitere Salze auf ihre Fähigkeit, zu einer spontanen Entmischung von HFIP und Wasser ( $R_{\text{eing}} = 1$ ) zu führen, untersucht. Besonders interessant sind dabei  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{NaHSO}_4$ . Diese drei Salze führen zu einer schnellen Phasentrennung mit guten Phasenvolumenverhältnissen ( $R_{\text{res}} = 0,63, 0,77$  und  $0,4$ ) kombiniert mit hohen bis sehr hohen Verteilungskoeffizienten für HMF ( $K_{\text{HMF}} = 86, 38$  und  $80$ ).

Das eingesetzte Phasenvolumen von wässriger Phase und HFIP ist entscheidend und beeinflusst das resultierende zweiphasige System. In dem hier untersuchten Bereich resultiert ein nahezu vollständig entmischtes System bei einem Phasenvolumenverhältnis ( $V_{\text{wässrig}}/V_{\text{HFIP}}$ ) von 3/1. Mit zunehmendem HFIP-Anteil wird jedoch die wässrige Phase vermehrt in der HFIP-Phase gelöst, so dass bei einem Phasenvolumenverhältnis von 1/3 nur noch eine sehr kleine wässrige Phase resultiert.

Nachdem sich das System Wasser/HFIP/HCl theoretisch als sehr gut geeignetes Reaktions- und Extraktionssystem für die Herstellung von HMF aus Kohlenhydraten erwiesen hat, wurde zunächst ein direkter Vergleichsversuch durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass durch den Einsatz von HFIP sowohl der Umsatz von Fructose beschleunigt als auch die HMF-Ausbeute deutlich gesteigert werden kann. Nach 300 min Reaktionszeit ergeben sich unter den gleichen Bedingungen für die Reaktion ohne HFIP ein Umsatz für Fructose von 78 %, eine HMF-Ausbeute von 21 % und eine Selektivität von 27% wohingegen mit HFIP deutlich verbesserte Werte für den Umsatz (84 %), die Ausbeute (72 %) und die Selektivität (86 %) erreicht werden.

Der Einsatz verschiedener weiterer homogener Katalysatorsäuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $(\text{COOH})_2$ ) in der Herstellung von HMF hat gezeigt, dass mit der Nutzung von HFIP auch hier eine deutliche Selektivitätssteigerung gegenüber der Verwendung von reinem Wasser als Reaktionsmedium möglich ist. Besonders hervorzuheben ist hierbei die Steigerung der Selektivität unter Verwendung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 7 % auf 71 %.

Nach diesen ersten überraschend sehr guten Ergebnissen wurde das System näher betrachtet und unter der Verwendung von HCl als Katalysatorsäure weitere Untersuchungen zu verschiedener Versuchsparameter vorgenommen.

Entscheidende Ergebnisse liefern die Untersuchungen zur Variation des Phasenvolumenverhältnisses. Ausgehend von einem Verhältnis von 3/1 ( $V_{\text{wässrig}}/V_{\text{HFIP}}$ ) ist mit größer werdendem HFIP-Anteil eine Zunahme der HMF-Ausbeute und einer Verbesserung der Selektivität zu verzeichnen. Das überraschend sehr gute Ergebnis mit einem Fructoseumsatz von 98 %, einer HMF-Ausbeute von 89 % und damit einer Selektivität von 91 % kann letztendlich mit einem Volumenverhältnis von 1/3 erzielt werden. Ausgehend von diesem optimierten System wurde die Fructoseanfangskonzentration in der wässrigen Phase erhöht. Trotz hoher Konzentrationen und damit verbundener Tendenz mehr Neben- oder Abbaureaktionen einzugehen konnten auch hierbei gute Ergebnisse erbracht werden. Mit der 5-fachen Fructosemenge lagen der Umsatz bei 93 %, die HMF-Ausbeute bei 78 % und die Selektivität bei 84 %. Unter Einsatz der 10-fachen Fructosemenge konnte immerhin bei einem Umsatz von 98 % eine Ausbeute von 74 % (Selektivität = 75 %) erzielt werden.

Gute Ergebnisse resultieren weiterhin aus der Untersuchung zum Einsatz der kostengünstigeren Saccharose anstatt Fructose. Die über Hydrolyse gebildete Glucose bleibt hierbei über den Reaktionsverlauf weitestgehend stabil und der Fructoseanteil aus Saccharose wird vergleichbar umgesetzt wie die reine Fructose.

Neben HFIP wurden weitere fluorierte Lösungsmittel auf ihre Eignung als Extraktionsmittel für HMF zu agieren hin untersucht. Ein vergleichbar gutes Verhalten weist dabei Nonafluor-tert-butylalkohol (NFBA) auf. Neben einer spontanen Entmischung von Wasser und einem sehr guten Verteilungskoeffizienten für HMF ( $K_{\text{HMF}} = 32$ ) weist es einen noch niedrigeren Siedepunkt von 45 °C auf und stellt damit ein weiteres potentielltes Extraktionsmittel für HMF dar. NFBA wurde ebenfalls als Extraktionsmittel in Kombination mit einer wässrigen Reaktionsphase zu Herstellung von HMF aus Fructose betrachtet. Dabei hat sich gezeigt, dass unter den hier verwendeten Standardreaktionsbedingungen im Vergleich zu HFIP keine deutliche Verbesserung der HMF-Endausbeute zu erzielen ist.

Für die Untersuchung zur heterogen katalysierten Dehydratisierung von Fructose wird der oft in der Literatur beschriebene Ionenaustauscher Amberlyst 15 eingesetzt. Nachteilig ist hierbei, dass zur Phasentrennung im System Wasser/HFIP in diesem Fall die Zugabe eines Salzes nötig ist. Unter Standardreaktionsbedingungen kann bei einem Umsatz von 88 % lediglich eine Ausbeute von 51 % erzielt werden. Der Katalysator kann auf Grund von Desaktivierung durch die hohe Salzkonzentration nicht erneut eingesetzt werden, so dass alternativ ein einphasiges Reaktionssystem in Betracht gezogen wurde.

Für den Einsatz des einphasigen Systems Wasser/HFIP wurden zunächst verschiedene Mischungen von HFIP und Wasser für die Dehydratisierung von Fructose untersucht. Ein erstaunlich gutes Ergebnis konnte dabei unter dem Einsatz von HFIP mit einem Wasseranteil von 10 Vol.-% erreicht werden ( $U = 97$  % und  $A = 79$  %). Anschließende Untersuchungen von höheren Fructoseanfangskonzentrationen zeigten auch hier zwar leichte Verluste in der Ausbeute und Selektivität, allerdings insgesamt immer noch gute Ergebnisse. Mit der 5-fachen Fructosemenge kann bei einem Umsatz von 97 % noch eine Ausbeute von 68 %

erreicht werden und mit der 10-fachen Fructosemenge ist bei einem Umsatz von 98 % noch 63 % HMF gebildet wurden.

Der erfolgreiche wiederholte Einsatz von Amberlyst 15 in der Dehydratisierung von Fructose über mindestens sechs Zyklen macht deutlich, dass sich dieser für einen möglichen kontinuierlichen Einsatz eignet. Darüber hinaus ist die Übertragung der Umsetzung von Fructose unter Standardreaktionsbedingungen mit Amberlyst 15 in einen größeren Maßstab, ohne Verluste in der HMF-Ausbeute oder der Selektivität zu verzeichnen, gelungen (U = 95 % und A = 81 %).

Zum Vergleich der hier erzielten Ergebnisse ist in *Tabelle 24* ein Überblick von in der Literatur beschriebenen Ergebnissen für die Umsetzung von Fructose zu HMF sowohl in reiner wässriger Reaktionslösung als auch in kombinierten Reaktions- und Extraktionssystemen dargestellt.

**Tabelle 24** Übersicht einiger Ergebnisse aus der Literatur zum Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit zur Herstellung von HMF aus Fructose.

Fructose [Gew.-%]	Rkt.phase	Extr.phase	Kat	V <sub>org</sub> / V <sub>wässrig</sub>	T [°C]	A [%]	S [%]	Ref
9	H <sub>2</sub> O	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 mM)	-	200	23	55	[46]
4,5	H <sub>2</sub> O	-	HCl (2M)	-	95	31	41	[48]
2	H <sub>2</sub> O	n-BuOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,05 M)	1	170	68	-	[53]
18	H <sub>2</sub> O	MIBK	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0,1 M)	7,5	190	69	73	[54]
30	H <sub>2</sub> O	MIBK	HCl (0,25 M)	3,13	180	55	73	[42 a,b]
10	(H <sub>2</sub> O/DMSO 8:2)/PVP 7:3	MIBK/2- BuOH 7:3	saures Harz	1,43	90	59	77	[42 a,b]
1,8	H <sub>2</sub> O	HFIP	HCl (6,5 M)	1	56	72	86	diese Arbeit
1,8	H <sub>2</sub> O	HFIP	HCl (6,5 M)	3	74	89	91	diese Arbeit
18	H <sub>2</sub> O	HFIP	HCl (6,5 M)	3	74	74	75	diese Arbeit
1,8	HFIP mit 10 Vol.-% H <sub>2</sub> O	-	Amberlyst 15	-	87	81	85	diese Arbeit
18	HFIP mit 10 Vol.-% H <sub>2</sub> O	-	Amberlyst 15	-	87	63	64	diese Arbeit

In reinem Wasser als Lösungsmittel werden typischerweise HMF-Ausbeuten bis etwa 30 % erzielt und die angegebenen Selektivitäten liegen nicht über 60 %. Durch eine Extraktion mit

zum Beispiel n-Butanol (n-BuOH), MIBK oder Mischungen aus 2-BuOH und MIBK können Verbesserungen der Ausbeute und Selektivität erzielt werden. Im Vergleich zur Literatur konnten hier insgesamt deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden. Sowohl mit kleinen Fructosekonzentrationen (1,8 Gew.-%) als auch mit höheren Konzentrationen (18 Gew.-%) und unter deutlich geringeren Reaktionstemperaturen liegen die erzielten HMF-Ausbeuten und Selektivitäten über den in der Literatur beschriebenen. Unter Berücksichtigung des geringen Siedepunktes von HFIP (59 °C) und der damit verbundenen relativ einfachen Möglichkeit der Abtrennung stellt das hier untersuchte System ein nahezu ideales Reaktions- und Extraktionssystem für die Herstellung von HMF dar.

Insgesamt können die sehr guten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zur Herstellung von HMF aus Fructose unter Verwendung eines in dem Gebiet bis jetzt noch nicht zur Anwendung gekommenen Zweiphasensystems als sehr erfolgreich betrachtet werden. Die gewonnenen Erkenntnisse zu den zweiphasigen Systemen Wasser/HFIP/NaCl und Wasser/HFIP/HCl und vor allem zu den völlig überraschenden sehr guten Extraktionseigenschaften von HFIP bieten eine gute Basis für weitgehende Folgeuntersuchungen und für weitere Anwendungsmöglichkeiten.

## 7 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues und für die Umsetzung von Fructose zu HMF erstmals untersuchtes System bestehend aus dem Lösungsmittel HFIP und Wasser eingesetzt. Damit ist es gelungen, eines der wichtigsten Schlüsselintermediate auf dem Weg von nachwachsenden Rohstoffen zu wichtigen biobasierten Verbindungen herzustellen. Die sich im Verlauf der Arbeit als interessant herausgestellten weiteren Ansätze konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht hinreichend untersucht werden. Aus diesem Grund bedarf es noch weiterer Forschungs- und Entwicklungsarbeit.

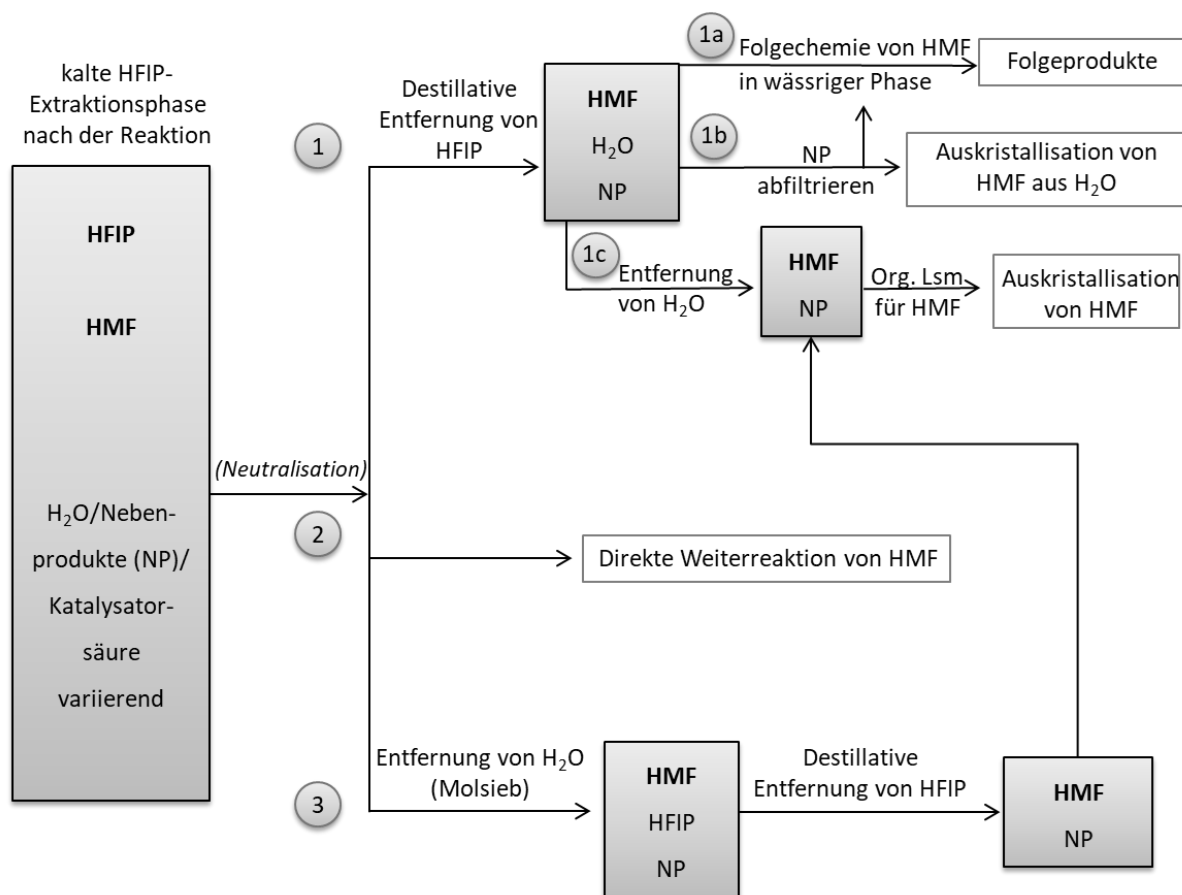
Es hat sich gezeigt, dass weitere Salze gut bis sehr gut geeignet sind, um eine Phasentrennung von Wasser und HFIP zu induzieren und somit zu einer Extraktion von HMF zu führen. Unter dem Einsatz von  $\text{AlCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , wäre eine Kombination aus Phasentrennung, Extraktion und der Funktion als mögliche Katalysatoren oder Additive zur Steigerung des Verteilungskoeffizienten und der Selektivität in der Umsetzung von Fructose oder Glucose zu HMF möglich.

Durch die Verwendung von Saccharose als Rohstoffquelle kann eine kostengünstige Alternative zu Fructose für die Herstellung von HMF eingesetzt werden. Nach ersten erfolgreichen Untersuchungen wären hier weitere Optimierungsversuche die Reaktionsbedingungen betreffend und im Speziellen die Umsetzung oder Isolierung von Glucose sinnvoll.

Untersuchungen zum monophasischen System Wasser/HFIP und dem Einsatz von Amberlyst 15 als heterogenem Katalysator zeigen eine deutliche Abhängigkeit des Fructoseumsatzes und der HMF-Ausbeute vom Wasseranteil. Um das System noch besser nutzen zu können, sind allerdings weitere Untersuchungen zum Katalysator, zur Optimierung der Reaktionsbedingungen und zur Reaktionsführung nötig. Auf Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind bereits Folgearbeiten zur Herstellung von HMF im monophasischen System Wasser/HFIP durchgeführt wurden (Weingart, Dissertation in Vorbereitung). Weingart hat neben weiteren heterogenen Katalysatoren (Lewatit) auch die Reaktion im kontinuierlichen Betrieb untersucht.

Für eine erfolgreiche HMF-Folgechemie ist es entscheidend, reines HMF in kristalliner Form oder als wässrige Lösung zur Verfügung stellen zu können. Auf Grund der sehr guten Löslichkeit von HMF in Wasser und in organischen Lösungsmitteln und seiner geringen thermischen Stabilität erweist sich die Aufarbeitung und Isolierung von kristallinem HMF als schwierig. In der Literatur werden einige wenige Untersuchungen mit Anwendung von Destillation, Chromatographie und Auskristallisation beschrieben. Schwierigkeiten bereiten dabei immer wieder die hohen Siedepunkte der eingesetzten Lösungsmittel und die schwer zu trennenden Lösungsmittelgemische. Das in dieser Arbeit verwendete HFIP weist mit 59 °C einen niedrigen Siedepunkt auf, so dass sich dieses über einfache destillative Abtrennung entfernen lassen sollte. Zukünftige Untersuchungen sollten sich daher intensiv mit der

Abtrennung des Lösungsmittels und der Aufarbeitung und Isolierung von HMF beschäftigen. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen zur heterogen und homogen katalysierten Dehydratisierung von Fructose fallen HFIP-HMF-Lösungen mit variierendem Wasser- und Nebenproduktanteil (Lävulinsäure, Ameisensäure und Huminen/Polymere) an. Diese variierende Zusammensetzung führt zu verschiedenen möglichen Aufarbeitungswegen. *Abbildung 49* zeigt eine Übersicht der möglichen Aufarbeitungsschritte und soll einen theoretischen Ausblick für zukünftige Arbeiten geben.



**Abbildung 49** Übersicht der theoretischen Aufarbeitungsschritte der in dieser Arbeit gewonnenen HMF/HFIP/Wasser Phasen aus der homogen oder heterogen katalysierten Dehydratisierung von Fructose.

Ausgehend von der erhaltenen sauren Reaktionslösung bzw. Extraktionsphase wäre in Abhängigkeit der Zusammensetzung und des Säureanteils zunächst eine Neutralisation durchzuführen. Anschließend sind verschiedene Wege der Aufarbeitung bzw. Weiterreaktion von HMF möglich (1 – 3).

(1) Es schließt sich eine destillative Entfernung von HFIP mit resultierender wässriger Lösung von HMF an. In Abhängigkeit des Wasseranteils wird eine verschieden stark konzentrierte HMF-Lösung erhalten, in der sich in variierendem Anteil Nebenprodukte und Salze befinden

können. Ausgehend von dieser Lösung sind wiederum verschiedene weitere Schritte möglich (a – c).

(1a) Die direkte Weiterreaktion von HMF ohne weitere Abtrennung von Nebenprodukten, Huminen oder Polymeren stellt den einfachsten Weg dar.

(1b) Durch die Entfernung von HFIP ist es möglich, dass in Wasser unlösliche Humine oder Polymere ausfallen, so dass ein Filtrationsschritt angeschlossen werden kann. Danach wäre eine Auskristallisation von HMF aus Wasser, eine Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel oder wiederum eine direkte Weiterreaktion denkbar.

(1c) Durch die Entfernung von Wasser durch Vakuumdestillation oder den Einsatz von Molsieb kann ein Rückstand aus HMF und Nebenprodukten resultieren. Mit der Zugabe von organischen Lösungsmitteln, in welchem die Nebenprodukte nicht löslich sind, kann eine saubere HMF-Lösung resultieren. Eine Auskristallisation von HMF aus dem organischen Lösungsmittel ist jetzt möglich.

(2) Eine mögliche direkte Weiterreaktion ohne vorherige Aufreinigungsschritte.

(3) Bei einem geringen Wasseranteil in der HFIP/HMF-Phase ist die Entfernung mit Hilfe eines Molsiebes denkbar. Es würde eine HFIP/HMF-Lösung mit variierendem Nebenproduktanteil resultieren, welche anschließend direkt eingesetzt oder das HFIP destillativ entfernt werden kann. Anschließend kann eine weitere Aufarbeitung wie unter (1c) beschrieben durchgeführt werden.

Sind nach den Aufarbeitungsschritten noch Nebenprodukte in der Lösung enthalten, könnten diese über weitere Aufreinigungsschritte abgetrennt werden. Eine Adsorption der Nebenprodukte und Verunreinigungen an Aktivkohle wäre eine denkbare Möglichkeit. Saliger<sup>[51]</sup> hat dazu bereits Untersuchungen durchgeführt und neben der Adsorption von HMF auch die Adsorption von Ameisensäure und Lävulinsäure an Aktivkohle betrachtet.

Auf Grundlage der hier beschriebenen Aufarbeitungsschritte sind auch zur Isolierung und Aufreinigung von HMF aus der Reaktionslösung bereits Untersuchungen durchgeführt wurden (Tschirner, Dissertation in Vorbereitung). Tschirner hat sich neben der Herstellung von HMF mit heterogenen Katalysatoren im monophasischen System Wasser/HFIP ausführlich mit der Aufarbeitung der HMF-Reaktionslösungen und der Isolierung von HMF beschäftigt.

Ein vielversprechender Ansatz zur Bereitstellung einer wässrigen HMF-Lösung wird von Yi et al.<sup>[102]</sup> dargestellt. Sie beschreiben die Umsetzung von Fructose mit HCl in Isopropanol zur Gewinnung von HMF<sup>[101]</sup>. Aus der entstehenden dunkelbraunen Reaktionslösung wird mittels Vakuumdestillation das Isopropanol entfernt. Die zurück bleibende schwarze viskose Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus HMF und Huminen. Die während der Reaktion gebildeten Humine sind in Isopropanol sehr gut löslich, in Wasser allerdings nicht. Daher kann durch Zugabe von Wasser, HMF aus der erhaltenen viskosen Flüssigkeit herausgelöst werden und es resultiert eine klare gelbe Lösung. Über diesen Weg gelingt es Yi et al.<sup>[102]</sup>, das

gewonnene HMF vollständig in eine wässrige Phase zu überführen und damit der Weiterreaktion zur Verfügung zu stellen.

HFIP hat sich hier als sehr gut geeignetes Extraktionsmittel für HMF erwiesen und auch gezeigt, dass bei der Herstellung von HMF aus Fructose sehr gute Ausbeuten erzielt werden können. Dennoch muss zukünftig und für potentielle industrielle Anwendungen berücksichtigt werden, dass HFIP zwar nicht ozonschädigend ist, es jedoch eine gewisse Klimawirksamkeit (GWP 200) aufweist. Darüber hinaus soll der Einsatz von Fluorkohlenwasserstoffen allgemein reduziert und eine Freisetzung unbedingt vermieden werden (EU 517/2014). Es ist daher sehr wichtig zu prüfen, ob HFIP erfolgreich ohne Verlust und Freisetzung in die Atmosphäre in einem Kreislaufprozess eingesetzt werden kann.



## 8 Literatur

- [1] O. Türck, *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe: Grundlagen - Werkstoffe - Anwendungen*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2014**.
- [2] A. Windsperger, B. Windsperger, T. Timmel, H. Steinmüller, J. Lindorfer, M. Wögetter, D. Bacovsky, A. Sonnleitner, *Research Agenda - Biobasierte Industrie*, Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (bmvit), **2012**.
- [3] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), [www.fnr.de/nachwachsende-rohstoffe/ueberblick/](http://www.fnr.de/nachwachsende-rohstoffe/ueberblick/), [online: 05.05.2017], **2017**.
- [4] *Neue Produkte: Aus Natur gemacht - Nachwachsende Rohstoffe im Alltag*, Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL), **2014**.
- [5] D. Peters, N. Holst, B. Herrmann, S. Lulies, H. Stolte, *Nachwachsende Rohstoffe in der Industrie*, Fachagentur Nachwachsender Rohstoffe e.V. (FNR), **2010**.
- [6] *Marktanalyse nachwachsende Rohstoffe Band 34*, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), **2014**.
- [7] *Daten und Fakten - Rohstoffbasis der chemischen Industrie*, Verband der chemischen Industrie e.V. (VCI), **2017**.
- [8] E. de Jong, A. Higson, P. Walsh, M. Wellisch, *Bio-based chemicals - Value added products from biorefineries*, IEA Bioenergy - Task 42 Biorefinery, **2012**.
- [9] M. Patel, M. Crank, V. Dornburg, B. Hermann, L. Roes, B. Hüsing, L. van Overbeek, F. Terragni, E. Recchia, *Medium and long-term opportunities and risks of the biotechnical production of bulk chemicals and renewable resources - The BREW Project*, **2006**.
- [10] *Kombinierte biotechnologische und chemische Verfahren*, Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB),
- [11] Coca-Cola, [www.plantbottle.info/chde/index.shtml](http://www.plantbottle.info/chde/index.shtml), [online: 21.06.2017], **2014**.
- [12] Wirtschaftliche Vereinigung Zucker Verein der Zuckerindustrie, [www.zuckerverbaende.de/zuckermarkt/zahlen-und-fakten/zuckermarkt-deutschland.html](http://www.zuckerverbaende.de/zuckermarkt/zahlen-und-fakten/zuckermarkt-deutschland.html), [online: 30.07.2017], **2017**.
- [13] A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Green Chem.*, **2011**, 13 (4), 754-793.
- [14] G. Centi, R. A. v. Santen, *Catalysis for Renewables - From Feedstock to Energy Production*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [15] S. P. Teong, G. Yi, Y. Zhang, *Green Chem.*, **2014**, 16 (4), 2015-2016.
- [16] A. J. J. E. Eerhart, A. P. C. Faaij, M. K. Patel, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5 (4), 6407-6422.
- [17] J. Lewkowski, *ARKIVOC*, **2001** (1), 17-54.
- [18] R. J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Chem. Rev.*, **2013**, 113 (3), 1499-1597.
- [19] A. B. M. Baerns, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, VCH, Weinheim, **2008**.

- [20] G. Rothenberg, *Catalysis - Concepts and Green Applications*, VCH, Weinheim, **2008**.
- [21] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [22] J. Hagen, *Technische Katalyse - Eine Einführung*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [23] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.*, **2010**, 12 (4), 539-554.
- [24] H. Koch, F. Krause, R. Steffan, H. U. Woelk, *Stärke/Starch*, **1983**, 35 (9), 304-313.
- [25] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, **2007**, 107 (6), 2411-2502.
- [26] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46 (38), 7164-7183.
- [27] C. Moreau, M. Belgacem, A. Gandini, *Top. Catal.*, **2004**, 27 (1-4), 11-30.
- [28] M. J. Antal, W. S. L. Mok, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.*, **1990**, 199 (1), 91-109.
- [29] K. M. Rapp, *EP 0 230 250 A2*, **1987**.
- [30] G. J. M. Gruter, F. Dautzenberg, *WO 2007/104515 A1*, **2007**.
- [31] K.-P. Rieser, *Synvina: BASF und Avantium gründen Gemeinschaftsunternehmen*, BASF und Avantium, **07.10.2016**.
- [32] *Chemische Produkte auf erneuerbarer Grundlage*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2014**.
- [33] J. Vyskocil, A. Kruse, *DE102011053034A1*, **2013**.
- [34] KIT, *Research to Business*, **2014**, 3 (3), 2-3.
- [35] G. Düll, *Chem. Ztg.*, **1895**, 19 (166), 216-217.
- [36] J. Kiermeyer, *Chem. Ztg.*, **1895**, 19, 1003-1006.
- [37] C. J. Moye, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **1964**, 14, 161-170.
- [38] M. S. Feather, J. F. Harris, *Adv. Carbohydr. Chem.*, **1973**, 28, 161-224.
- [39] W. N. Haworth, W. G. M. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1944**, 0, 667-670.
- [40] H. E. Van Dam, A. P. G. Kieboom, H. Van Bekkum, *Starch/Staerke*, **1986**, 38 (3), 95-101.
- [41] B. F. M. Kuster, *Starch/Staerke*, **1990**, 42 (8), 314-321.
- [42] (a) Y. Román-Leshkov, J. N. Chheda, J. A. Dumesic, *Science*, **2006**, 312 (5782), 1933-1937. (b) J. A. Dumesic, Y. Román-Leshkov, J. N. Chheda, *WO 2007/146636*, **2007**.
- [43] C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon, *Appl. Catal. A.*, **1996**, 145 (1-2), 211-224.
- [44] H. Rasmussen, H. R. Sorensen, A. S. Meyer, *Carbohydr. Res.*, **2014**, 385, 45-57.
- [45] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, R. Nishimura, H. Inomata, *Appl. Catal. A*, **2005**, 295 (2), 150-156.
- [46] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, T. M. Aida, C. Levy, K. Sue, H. Inomata, *Carbohydr. Res.*, **2005**, 340 (12), 1925-1930.
- [47] K. M. Rapp, *U.S. Patent 4740605*, **1987**.
- [48] B. F. M. Kuster, L. M. Tebbens, *Carbohydr. Res.*, **1977**, 54 (2), 158-164.

- [49] D. W. Brown, A. J. Floyd, R. G. Kinsman, Roshanhyphen, Y. Ali, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1982**, 32 (7-12), 920-924.
- [50] R. M. Musau, R. M. Munavu, *Biomass*, **1987**, 13 (1), 67-74.
- [51] R. Saliger, Dissertation, TU Braunschweig, **2013**.
- [52] K. Shimizu, R. Uozumi, A. Satsuma, *Catal. Commun.*, **2009**, 10 (14), 1849-1853.
- [53] Q. P. Peniston, *U.S. Pat. Appl.*, US 2750394, **1956**.
- [54] B. F. M. Kuster, H. J. C. Van der Steen, *Starch/Staerke*, **1977**, 29 (3), 99-103.
- [55] M. Brasholz, K. von Kanel, C. H. Hornung, S. Saubern, J. Tsanaktsidis, *Green Chem.*, **2011**, 13 (5), 1114-1117.
- [56] M. L. Wolfrom, R. D. Schuetz, L. F. Cavalerie, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70 (2), 514-517.
- [57] B. F. M. Kuster, *Carbohydr. Res.*, **1977**, 54 (2), 177-183.
- [58] B. F. M. Kuster, H. M. G. Temmink, *Carbohydr. Res.*, **1977**, 54 (2), 185-191.
- [59] W. Gao, Y. Li, Z. Xiang, K. Chen, R. Yang, D. S. Argyropoulos, *Molecules*, **2013**, 18 (7), 7675-7685.
- [60] M. Mascal, E. B. Nikitin, *ChemSusChem*, **2009**, 2 (9), 859-861.
- [61] M. Mascal, E. B. Nikitin, *Green Chem.*, **2010**, 12 (3), 370-373.
- [62] V. E. Tarabanko, M. Y. Chernyak, I. V. Nepomnyashchii, M. A. Smirnova, *Chem. Sustainable Dev.*, **2006**, 14, 49-53.
- [63] Y. Li, X. Lu, L. Yuan, X. Liu, *Biomass Bioenergy*, **2009**, 33 (9), 1182-1187.
- [64] V. V. Ordonsky, J. van der Schaaf, J. C. Schouten, T. A. Nijhuis, *ChemSusChem*, **2012**, 5 (9), 1812-1819.
- [65] C. Carlini, M. Giuttari, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, T. Armaroli, G. Busca, *Appl. Catal. A*, **1999**, 183 (2), 295-302.
- [66] C. Carlini, P. Patrono, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *Appl. Catal. A*, **2004**, 275 (1-2), 111-118.
- [67] C. Lansalot-Matras, C. Moreau, *Catal. Commun.*, **2003**, 4 (10), 517-520.
- [68] H. Zhu, Q. Cao, C. Li, X. Mu, *Carbohydr. Res.*, **2011**, 346 (13), 2016-2018.
- [69] E. R. Sacia, M. Balakrishnan, A. T. Bell, *J. Catal.*, **2014**, 313, 70-79.
- [70] G. Sampath, S. Kannan, *Catal. Commun.*, **2013**, 37, 41-44.
- [71] B. F. M. Kuster, H. S. van der Baan, *Carbohydr. Res.*, **1977**, 54 (2), 165-176.
- [72] J. S. Jensen, T. Grotkjær, S. Pedersen, R. Ringborg, *WO 2013/053816 A1*, **2012**.
- [73] Y. Nakamura, S. Morikawa, *S. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 53 (12), 3705-3706.
- [74] H. H. Szmant, D. D. Chundury, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1981**, 31 (1), 135-145.
- [75] M. E. Zakrzewska, E. Bogel-Łukasik, R. Bogel-Łukasik, *Chem. Rev.*, **2010**, 111 (2), 397-417.
- [76] K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1997**, 68 (4), 351-356.
- [77] C. Moreau, A. Finiels, L. Vanoye, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 253 (1-2), 165-169.
- [78] H. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, Z. C. Zhang, *Science*, **2007**, 316 (5831), 1597-1600.

- [79] J. Y. G. Chan, Y. Zhang, *ChemSusChem*, **2009**, 2 (8), 731-734.
- [80] Z. Zhang, Q. Wang, H. Xie, W. Liu, Z. Zhao, *ChemSusChem*, **2011**, 4 (1), 131-138.
- [81] S. Hu, Z. Zhang, Y. Zhou, B. Han, H. Fan, W. Li, J. Song, Y. Xie, *Green Chem.*, **2008**, 10 (12), 1280-1283.
- [82] H. Wang, S. Liu, Y. Zhao, H. Zhang, J. Wang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, 4 (12), 6712-6721.
- [83] L. Rigal, A. Gaset, *Biomass*, **1983**, 3 (2), 151-163.
- [84] Y. Román-Leshkov, J. A. Dumesic, *Top. Catal.*, **2009**, 52 (3), 297-303.
- [85] T. Okano, K. Qiao, Q. Bao, D. Tomida, H. Hagiwara, C. Yokoyama, *Appl. Catal. A*, **2013**, 451, 1-5.
- [86] G. Yi, S. P. Teong, Y. Zhang, *ChemSusChem*, **2015**, 8 (7), 1151-1155.
- [87] S. Mohammad, G. Grundl, R. Müller, W. Kunz, G. Sadowski, C. Held, *Fluid Phase Equilibria*, **2016**, 428, 102-111.
- [88] S. Mohammad, C. Held, E. Altuntepe, T. Köse, G. Sadowski, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120 (16), 3797-3808.
- [89] F. Lottspeich, J. W. Engels, *Bioanalytik*, Springer, **2012**.
- [90] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, **1888**, 24 (4), 247-260.
- [91] T. C. Tan, S. Aravinth, *Fluid Phase Equilib.*, **1999**, 163 (2), 243-257.
- [92] M. Görgenyi, J. Dewulf, H. Van Langenhove, K. Heberger, *Chemosphere*, **2006**, 65 (5), 802-810.
- [93] F. N. D. C. Gomes, L. R. Pereira, N. F. P. Ribeiro, M. M. V. M. Souza, *Braz. J. Chem. Eng.*, **2015**, 32 (1), 119-126.
- [94] T. S. Hansen, J. Mielby, A. Riisager, *Green Chem.*, **2011**, 13 (1), 109-114.
- [95] A. C. Cope, *US 2917520*, **1959**.
- [96] P. Vinke, H. van Bekkum, *Starch/Staerke*, **1992**, 44 (3), 90-96.
- [97] R. H. Hunter, *U.S. Patent 3201331*, **1965**.
- [98] R. E. Jones, H. B. Lange, *U.S. Patent 2994645*, **1961**.
- [99] J. A. Middendorp, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1919**, 38 (1), 1-71.
- [100] T. Ståhlberg, J. S. Jensen, A. Riisager, J. M. Woodley, *WO 2013/024162*, **2013**.
- [101] L. Lai, Y. Zhang, *ChemSusChem*, **2011**, 4 (12), 1745-1748.
- [102] G. Yi, S. P. Teong, X. Li, Y. Zhang, *ChemSusChem*, **2014**, 7 (8), 2131-2135.
- [103] S. Albonetti, A. Lolli, V. Morandi, A. Migliori, C. Lucarelli, F. Cavani, *Appl. Catal. B*, **2015**, 163, 520-530.
- [104] S. E. Davis, L. R. Houk, E. C. Tamargo, A. K. Datye, R. J. Davis, *Catal. Today*, **2011**, 160 (1), 55-60.
- [105] S. Siankevich, G. Savoglidis, Z. Fei, G. Laurenczy, D. T. L. Alexander, N. Yan, P. J. Dyson, *J. Catal.*, **2014**, 315, 67-74.
- [106] J. Mitra, X. Zhou, T. Rauchfuss, *Green Chem.*, **2015**, 17 (1), 307-313.

- [107] Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature*, **2007**, 447 (7147), 982-985.
- [108] T. Thananattathanachon, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49 (37), 6616-6618.
- [109] Y. Zu, P. Yang, J. Wang, X. Liu, J. Ren, G. Lu, Y. Wang, *Appl. Catal. B* **2014**, 146, 244-248.
- [110] J. Jae, W. Zheng, R. F. Lobo, D. G. Vlachos, *ChemSusChem*, **2013**, 6 (7), 1158-1162.
- [111] M. Chidambaram, A. T. Bell, *Green Chem.*, **2010**, 12 (7), 1253.
- [112] T. S. Hansen, K. Barta, P. T. Anastas, P. C. Ford, A. Riisager, *Green Chem.*, **2012**, 14 (9), 2457-2461.
- [113] A. Gandini, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. F. Sousa, M. Gomes, *J. Polym. Sci Part A*, **2009**, 47 (1), 295-298.
- [114] E. de Jong, M. A. Dam, L. Sipos, G. J. M. Gruter, *Biobased Monomers, Polymers and Materials*, **2012**, 1105, 1-13.
- [115] S. K. Burgees, O. Karvan, J. R. Johnson, R. M. Kriegel, W. J. Koros, *Polymer*, **2014**, 55 (18), 4748-4756.
- [116] S. K. Burgees, R. M. Kriegel, W. J. Koros, *Macromolecules*, **2015**, 48 (7), 2184-2193.
- [117] M. Kröger, U. Prüße, K.-D. Vorlop, *Top. Catal.*, **2000**, 13 (3), 237-242.
- [118] M. L. Ribeiro, U. Schuchardt, *Catal. Commun.*, **2003**, 4 (2), 83-86.
- [119] M. Kröger, Dissertation, TU Braunschweig, **2002**.
- [120] Avantium, [www.avantium.com/yxy/yxy-technology/](http://www.avantium.com/yxy/yxy-technology/), [online: 01.06.2017], **2017**.
- [121] A. Berkessel, J. Krämer, F. Mummy, J.-M. Neudörfl, R. Haag, *Angew. Chem.*, **2013**, 125 (2), 767-771.
- [122] D. R. Baer, *Ind. Eng. Chem.*, **1959**, 51 (7), 829-830.
- [123] J.-P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, B. Crousse, *Synlett*, **2004**, 2004 (EFirst), 18-29.
- [124] I. A. Shuklov, N. V. Dubrovina, A. Börner, *Synthesis*, **2007**, 2007 (EFirst), 2925-2943.
- [125] J. F. Berrien, M. Ourevitch, G. Morgant, N. E. Ghermani, B. Crousse, D. Bonnet-Delpon, *J. Fluor Chem.*, **2007**, 128 (7), 839-843.
- [126] P. J. Godin, K. L. Bris, K. Strong, *Conformational analysis and global warming potentials of 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol from absorption spectroscopy*, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, **2017**.
- [127] W. J. Middleton, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86 (22), 4948-4952.
- [128] H.-J. Kötzsch, *Chemische Berichte*, **1966**, 99 (4), 1143-1148.
- [129] J. A. Floria, *US 3691092*, **1972**.
- [130] A. Berkessel, J. A. Adrio, D. Huttenhain, J. M. Neudorfl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128 (26), 8421-8426.
- [131] T. Takamuku, H. Wada, C. Kawatoko, T. Shimomura, R. Kanzaki, M. Takeuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14 (23), 8335-8347.
- [132] T. Takamuku, Y. Kouda, T. Shimomura, *J. Mol. Liq.*, **2014**, 189, 113-121.

- [133] D. Chen, P. Zhang, Y. Li, Z. Mei, Y. Xiao, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2014**, 406 (24), 6051-6060.
- [134] Y. Xiao, Z. Wu, J. Mei, *CN 102430265*, **2012**.
- [135] M. Khaledi, N. Weisner, *Green Chem.*, **2016**, 18 (3), 681-685.
- [136] U. R. Kunze, G. Schwedt, *Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse*, 5. überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, **2001**.
- [137] E.-U. Schlünder, F. Thurner, *Destillation Absorption Extraktion*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1986**.
- [138] *Römpp Lexikon der Chemie*, 5. Aufl., G. Thieme Verlag, New York, **1995**.
- [139] R. Goedecke, *Fluid-Verfahrenstechnik Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis*, Wiley-VCH, **2006**.
- [140] K. Schulze, Dissertation, TU Berlin, **2007**.
- [141] M. Simon, Dissertation, TU Kaiserslautern, **2004**.
- [142] H. Oertel, *Prandtl - Führer durch die Strömungslehre Grundlagen und Phänomene*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2012**.
- [143] R. Kunin, E. Meitzner, N. Bortnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84 (2), 305-306.
- [144] E. Scholz, *Karl-Fischer-Titration: Methoden zur Wasserbestimmung*, Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo, **1984**.
- [145] M. G. Khaledi, S. I. Jenkins, S. Liang, *Langmuir*, **2013**, 29 (8), 2458-2464.
- [146] K. Yoshida, T. Yamaguchi, T. Adachi, T. Otomo, D. Matsuo, T. Takamuku, N. Nishi, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119 (12), 6132-6142.
- [147] B. Czarnik-Matusewicz, S. Pilorz, L.-P. Zhang, Y. Wu, *J. Mol. Struct.*, **2008**, 883-884, 195-202.
- [148] T. Takamuku, T. Shimomura, M. Tachikawa, R. Kanzaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13 (23), 11222-11232.
- [149] T. Takamuku, Y. Noguchi, E. Yoshikawa, T. Kawaguchi, M. Matsugami, T. Otomo, *J. Mol. Liq.*, **2007**, 131-132, 131-138.
- [150] Y. Yang, C. Hu, M. M. Abu-Omar, *Green Chem.*, **2012**, 14 (2), 509-513.
- [151] Y. Yang, C. Hu, M. M. Abu-Omar, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, 376, 98-102.
- [152] Weingart E., Teevs L., Krieg R., Prüße U., *Energy Technol.*, **2017**, 10.1002/ente201700569.
- [153] S. K. R. Patil, J. Heltzel, C. R. F. Lund, *Energy & Fuels*, **2012**, 26 (8), 5281-5293.
- [154] A. Wollrab, *Organische Chemie - Eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten*, Springer, Berlin, **2014**.
- [155] A. Mukherjee, M.-J. Dumont, V. Raghavan, *Biomass Bioenergy*, **2015**, 72, 143-183.
- [156] M. Dashtban, A. Gilbert, P. Fatehi, *RSC Advances*, **2014**, 4 (4), 2037-2050.
- [157] E. C. Sindermann, A. Holbach, A. d. Haan, N. Kockmann, *Chem. Eng. J.*, **2015**, 283, 251-259.

- [158] E. Combs, B. Cinlar, Y. Pagan-Torres, J. A. Dumesic, B. H. Shanks, *Catal. Commun.*, **2013**, 30 (0), 1-4.
- [159] A. Chareonlimkun, V. Champreda, A. Shotipruk, N. Laosiripojana, *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101 (11), 4179-4186.
- [160] S. De, S. Dutta, B. Saha, *Green Chem.*, **2011**, 13 (10), 2859-2868.

## 9 Anhang

### 9.1 Abkürzungen, Symbole und Einheiten

Im Folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen und Symbole aufgelistet.

#### Abkürzung/Symbol

A	Ausbeute
AlCl <sub>3</sub>	Aluminiumchlorid
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Aluminiumnitrat
AS	Ameisensäure
B	Blindwert
bzw.	beziehungsweise
c <sub>0</sub>	Anfangskonzentration
c	Konzentration
CHOOH	Ameisensäure
(CHOOH) <sub>2</sub>	Oxalsäure
CMF	5-Chloromethylfurfural
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
c <sub>t</sub>	Konzentration zum Zeitpunkt t
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	N,N-Dimethylformamid
E	Edukt
E <sub>0</sub>	Anfangskonzentration Edukt
EG	Ethylenglycol
engl.	englisch
et al.	und andere (et alii)
E <sub>w</sub>	Einwage
FDCA	Furandicarbonsäure
Fru	Fructose
Glu	Glucose
H-Brücke	Wasserstoffbrücke
HCl	Salzsäure
Hexfb	Hexafluorbutanol
Hfb	Heptafluorbutanol
HMF	5-Hydroxymethylfurfural
H <sub>2</sub> O	Wasser
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatografie)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Phosphorsäure
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
IC	Ionenchromatografie
IL	Ionische Flüssigkeit
K	Verteilungskoeffizient
K <sub>HMF</sub>	Verteilungskoeffizient von HMF
KCl	Kaliumchlorid



KF-Titration	Karl-Fischer-Titration
$K_2HPO_4$	Dikaliumhydrogenphosphat
LiCl	Lithiumchlorid
LS	Lävulinsäure
MIBK	Methylisobutylketon
Mio. t	Millionen Tonnen
$n$	Drehzahl
NaCl	Natriumchlorid
$NaHSO_4$	Natriumhydrogensulfat
NFBA	Nonafluor-tert-butylalkohol
$(NH_4)_2SO_4$	Ammoniumsulfat
$O_2$	Sauerstoff
OFP	Octafluorpentanol
P	Produkt
PEF	Poly(ethylen-2,5-furandicarboxylat)
PEG	Polyethylenglycol
PET	Polyethylenterephthalat
PFP	Pentafluorphenol
Pfprop	Perfluorpropanol
pks	Säurekonstante
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVP	Polyvinylpyrrolidon
R	Phasenvolumenverhältnis ( $V_{\text{wässrige Phase}}/V_{\text{HFIP-Phase}}$ )
$R_{\text{eing}}$	Eingesetztes Phasenvolumenverhältnis
$R_{\text{res}}$	Resultierendes Phasenvolumenverhältnis
RN	Base
RI	<i>Refractive Index</i> (Brechungsindex)
S	Selektivität
Sdp	Siedepunkt
Smp	Schmelzpunkt
T	Temperatur
t	Zeit
TFE	Trifluorethanol
Tit	Titer
TPA	Terephthalsäure
$t_R$	Retentionszeit
U	Umsatz
UV	Ultraviolett
V	Volumen
vgl.	vergleiche
WG	Wassergehalt
z.B.	Zum Beispiel

Im Folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Einheiten aufgelistet.

### Einheit

%	Prozent
Vol.-%	Volumenprozent
°C	Grad Celsius
g	Gramm
g/L	Gramm pro Liter
g/mol	Gramm pro Mol
Gew.-%	Gewichtprozent
h	Stunde
L	Liter
nm	Nanometer
M	Mol pro Liter
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mL/min	Milliliter pro Minute
µL	Mikroliter
mmol/L	Millimol pro Liter
U/min	Umdrehungen pro Minute

### 9.2 Verwendete Chemikalien

Im Folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien aufgelistet.

Substanz	Hersteller/Lieferant	Reinheit
Aluminiumchlorid	Sigma	99 %
Aluminiumnitrat Nonahydrat	Riedel	98 %
Amberlyst 15	Fluka	-
Ameisensäure	Carl Roth	98 %
Ammoniumsulfat	Sigma	reinst
Fructose	Carl Roth	99,5 %
Glucose Monohydrat, D-(+)	Carl Roth	für die Mikrobiologie
Heptafluorbutanol	Apollo Scientific	98 %
Hexafluorbutanol	Apollo Scientific	95 %
Hexafluorisopropanol	Apollo Scientific	99 %
	Flurochem/ChemPur	99 %
5-Hydroxymethylfurfural	Kalibrierung: Sigma-Aldrich	98 %
	Extraktion: Südzucker	> 90 %
Kaliumchlorid	Merck	reinst
Kaliumhydrogenphosphat	VWR International	100 %
Lävulinsäure	Merck	98 %
Lithiumchlorid	Merck	zur Analyse
Methylisobutylketon	Sigma Aldrich	98, 5 %, p.a.
Natriumchlorid	Merck	zur Analyse

Natriumhydrogensulfat	Sigma Aldrich	technical grade
Nonafluor-tert-butylalkohol	Apollo Scientific	> 98 %
Octafluorpentanol	Apollo Scientific	98 %
Oxalsäure Dihydrat	Merck	zur Analyse
Pentafluorphenol	Apollo Scientific	99 %
Perfluorpropanol	Apollo Scientific	98 %
Phosphorsäure, - <i>ortho</i>	Merck	≥ 85 %, zur Analyse
Saccharose, D-(+)-	Sigma Aldrich	für biochemische Zwecke, ≥ 99 %
Salzsäure	Carl Roth	37 % reinst
Schwefelsäure	Carl Roth	98 %, Rotipuran®
Trifluoethanol	Alfa Aesar	99 %
Wasser	Merck, Millipore Direct-Q 3 UV	18,2 MΩ/cm

### 9.3 Verwendete Geräte

**Reaktionsstand 1:** Verwendete Geräte zur standardmäßigen Durchführung der Dehydratisierung von Fructose, Glucose und Sacchrose.

Doppelmantel Glasdruckreaktor	Paar Instruments, Serie 5100
Probenahme	Bola, PTFE Minihahn + PTFE Schlauch
Thermostat	Lauda, ECO E20
Thermofühler	Greisinger, Pt 100 + Messgerät GMH 3750
Druckmesser	Greisinger, GMH 3161
Controller	Paar Instruments, 4848

#### Reaktionsstand 2:

Doppelmantel Glasdruckreaktor	Paar Instruments, Serie 5102
Probenahme	Edelstahlrohr
Thermostat	Huber, polystat cc1
Thermofühler	Greisinger, Pt 100 + Messgerät GMH 3750
Druckmesser	Greisinger, GMH 3161
Controller	Paar Instruments, 4842

### HPLC

Autosampler	Shimadzu, SIL-10A
Säulenofen	Shimadzu, CTO-10A
Pumpe	Shimadzu, LC-20AT
Analytische Säule	Bio-Rad, Aminex HPX-87H
RI-Detektor	Shodex, RI-71
UV-Detektor	Shimadzu, SPD-10A
Software	Shimadzu, LabSolution

**IC**

Anionen IC-System	Dionex, ICS-100
Autosampler	Dionex, AS 40
Analytische Säule	Dionex, Ion Pac AS 11-HC 4 x 250 mm
Leitfähigkeitsdetektor	Dionex, DS6
Software	Thermo Scientific, Chromeleon 6.60

**KF-Titration**

Titrierstand	Schott, TM KF
Titратор	Schott, TitroLine <i>alpha plus</i>
Titrationssgefäß	Schott, TZ 1770
Elektrode	Schott, Doppelplatinelektrode TZ 1106

## 9.4 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus-Dieter Vorlop für die Überlassung des sehr interessanten Themas, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Diskussionen und Anregungen, welche zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Uwe Schröder danke ich herzlich für das Interesse an meiner Arbeit und für die Übernahme des Koreferates.

Herrn Prof. Dr. Adrian Schumpe danke ich für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Ein weiterer besonderer Dank ist an Herrn PD Dr. Ulf Prüße für seine fachliche Unterstützung und die wissenschaftliche Betreuung gerichtet.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen Kollegen und Kolleginnen am Institut für Agrartechnologie des Thünen-Instituts für die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima bedanken. Besonders danke ich Frau Heike Horn für ihre Unterstützung im Labor, die fachlichen und persönlichen Gespräche und für ihre freundliche und hilfsbereite Art. Des Weiteren gilt mein persönlicher Dank Frau Marina Heuer, Frau M. Sc. Biotechnol. Susan Krull, Herrn Dipl.-Chem. Eric Weingart, Herrn Dr. Norman Kaufmann, Herrn Dr. Henning Kuhz, Frau Dr. Silvia Klotz und Herrn Dipl.-Ing Dennis Jäger.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bei der Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) bedanken.

Abschließend danke ich ganz besonders meinen Eltern und meinem Mann für ihre hilfreiche Unterstützung, ihr Verständnis und ihre Geduld, durch welche die Anfertigung dieser Arbeit erst möglich war.